This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

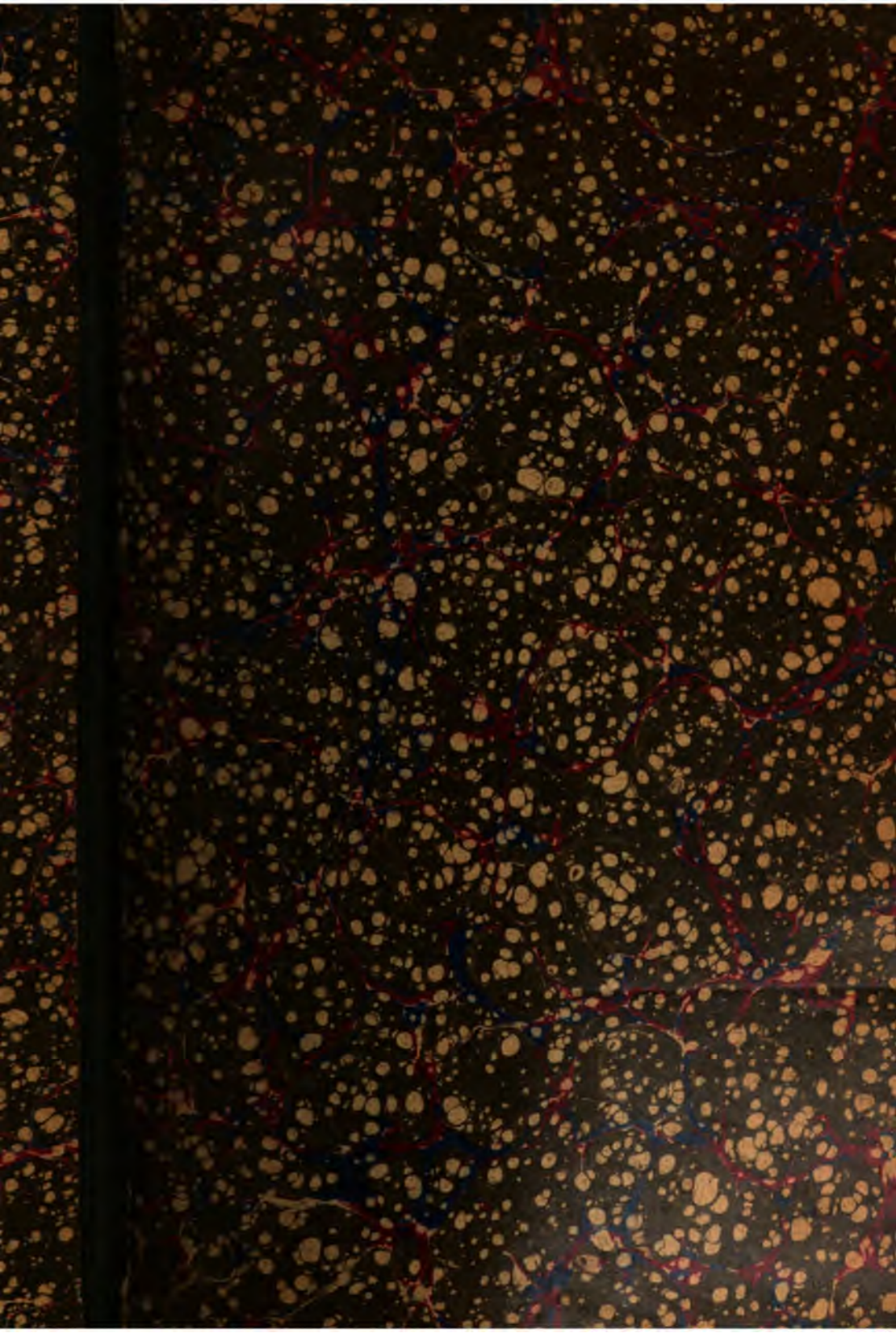
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
Received May, 1897
Accession No. 65819. Class No.
CHEMISTRY
LIBRARY



JAN 17 189

CHEMISCHES CENTRAL-BLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR
ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

LXVI. JAHRGANG (IV. FOLGE. VII. JAHRGANG) BAND II.
JULI BIS DEZEMBER 1895.

UNTER MITWIRKUNG VON

DR. G. BODLÄNDER IN CLAUSTHAL. — DR. E. FROMM IN FREIBURG IN B. — DR. HAEFCKE IN BERLIN. — J. HAZARD IN LEIPZIG. — DR. HEFELMANN IN DRESDEN. — DR. A. HESSE IN LEIPZIG. — PROF. DR. JANEČEK IN AGRAM. — DR. RICH. JOS. MEYER IN BERLIN. — DR. F. MUHLERT IN PRAG. — DR. NAUCK IN ST. PETERSBURG. — PROF. DR. W. NERNST IN GÖTTINGEN. — PROF. DR. F. NIES IN HOHENHEIM (†). — R. W. PALMAER IN UPSALA. — PROF. DR. B. PROSKAUER IN BERLIN. — PROF. DR. R. SACHSSE IN LEIPZIG (†). — DR. A. SAUER IN HEIDELBERG. — DR. W. SCHMITZ-DUMONT IN THARAND. — DR. SIEGFRIED IN LEIPZIG. — DR. v. SODEN IN LEIPZIG. — DR. V. WACHTER IN NÖRDLINGEN. — DR. A. WIHTOL IN ST. PETERSBURG.

REDIGIERT VON

PROF. DR. RUD. ARENDT.

MIT ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN, SYSTEMATISCHER INHALTS-ÜBERSICHT, AUTOREN- UND SACHREGISTER.

HAMBURG UND LEIPZIG,
VERLAG VON LEOPOLD VOSS.
1895.

CHEMISTRY LIBRARY

65819

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Systematischer Register.

I. Apparate.

Automatischer App. zum Filtrieren v. Fll. bei höheren Temperaturen 1. Absaugeplatten 2. Der Spalt eines Spektroskops 2. Viskosimeter 2. Laboratoriumsapp. 73. Neue Laboratoriumsapp. 73. 1026. Gravimeter 74. Revolverpipette 273. Regulierhahn 273. Rotierapp. 274. Ein einfacher Extraktionsapp. 329. Oxyhydrogen Akkumulator 329. Ein neuer Brenner für Natriumlicht 329. Waschen v. Niederschlägen mit heifsem W. 330. Gasbrenner, neuer, System Denayrouze 330. Trockenapp. mit konstanter Temperatur 331. Siedeverzug und Flüssigkeitsauswurf 332. Neuerungen an Glashähnen 333. Quecksilberthermometer 334. Neuer App. zur Best. des Molekulargewichts 342. 343. Kuhlmann's Wage mit Spiegelablsg. 410. Wage 410. Druckluftpumpen für Fufsbetrieb 425. Pyrometer 425. Extraktionsapp. 426. 555. 745. 955. Konsistensmesser 553. Quecksilberluftpumpe 553. Schüttelapparat 554. Hausfilter 556. Benutzung des Liebig'schen Kühlers zugleich als Rückflufskühler 556. Flamme 633. Ventilpipette 746. Asbestluftbad 953. Kompensationsarsometer 953. Thermostate 953. Kurze Thermometer mit weitgehender Skala 954. Versuche mit Acetylengas 956. Das Le Chatelier-Pyrometer 1025. Neue Form des Akkumulators 1025. Vorlesungsapparat 1026. Kombination der Kolbenluftpumpe mit einer einfachen Quecksilberluftpumpe 1105. Anw. des Koch'schen Sterilisiercylinders als Wasserbad 1106. Gasbüretten 1106. Wirksamkeit d. elektrolytischen App. 1107. Neuerung an Extraktionsapp. 1108. Modifikation des Liebig'schen Kühlapp. 1108. Maximumausschalter 1108.

II. Allgemeine und Physikalische Chemie.

Überwindung d. wissenschaftlichen Materialismus 1109. Löslichkeit organischer Verbb. in CS_2 426. Tautomerie 429. Ostwald's Formeln zur Berechnung der Affinitätskonstanten 521. Mefsmethoden 521. Der letzte Schüler v. Hermes Trismegistus 1027. Zusammenhang zwischen den Gesetzen von Boyle, Gay-Lussac, Joule etc. 1110.

Löslichkeit von Gasen im W. unter verschiedenem Druck 3. 556. Adiabatische Expansion in der Nähe des kritischen Punktes 335. Überführen v. Gasen in Vakuumröhren 473. Best. d. Dichte d. Gase 522. Flammen und leuchtende Gase 1110.

Spez. Wärme d Hg zwischen 0° u. +30°. Spez. Wärme einiger Metalle 274. Spez. Wärme des Wasserstoffsuperoxyds 335. Strukturveränderung des Glases durch Erwärmung 427. Spez. Wärme überschmolzener Ameisens. und Essigs. 427. Werden mit der dynam. Methode die normalen oder abnormen KK. gemessen? 428. Schmelzpunkt hochschm. organ. Verbb. 473.

Leitfähigkeit der Lsgg. einiger Salze in Aceton 3. Elektrolyse der Salzlsgg. 3. Elektrolyse v. Salzs. ohne Membran 3. Kapillarelektrische Erscheinungen 4. Leitfähigkeit einiger Ketonsäureester 75. Konstanz d. Kalomelelektrode 145. Das Wesen der Elektrolyse 275. Elektrochem. Experimente 275. Elektrische Leitfähigkeit und Affinität der Übermangansäure 335. Destillationsrohr 336. Darst. und Leitfähigkeit neuer Cyanmethinäther 336. Wirkung d. salpetrigen S. im Grove-Element 428. Ein neues galvanisches Element 522. Leitfähigkeit v. Salzlsgg. 556. Wirkung des Druckes des umgebenden Gases auf die Temp. des Kraters eines elektr. Lichtbogens 634. Bildg. v. Überschwefels. im Bleisammler 881. Füllung des Chromsäureelementes 881. Theorie d. galvanischen Elementes 881. Superoxydelektroden 985. Durchgang der Elektrizität durch Gase 986. Ableitung d. Induktionsgesetze auf energetischem Wege 1111.

Einw. d. infraroten Strahlen auf Schwefelsilber 428. Chemische Wirkung d. Kathodenstrahlen 473. Eine neue Art von Strahlen 475.

Molekularrefraktion gelöster Salze u. SS. 336. 557. Molekular- u. Atomrefraktion 337. Brechungsvermögen v. O, S u. N 556. Aktive Amylderivv. 635. Spez. Refraktion u. das periodische Gesetz mit bezug auf Argon und andere Elemente 1111. Refraktion u. Zähigkeit v. Argon u. Helium 1112.

Das rote Spektrum d. Argons 1027. Spektrochemie d. Stickstoffs 1027. Erkennung der einfachen oder zusammengesetzten Natur eines Gases aus d. Spektrum 1112. Wellenlänge v. D_3 Helium 1145. Interpretation v. Linienspektren 1145.

Rotationsvermögen einiger Amylderivate 75. Aktive Derivv. d. Bernsteins. 337. Multirotation d. Bextrose 338. Optisch aktive Derivv. der Phenylessigs. 746. Birotation d. Glucose 1145.

Oxydierende Eigenschaften v. ozonhaltigem Sauerstoff 339.

Verbrennungsgase d. Flammen 4. Kritische Temperatur 5. Eigenschaften der entleuchtenden Steinkohlengasflamme 5. Gesetz der Massenwirkg. 5. Erstarren von Lsgg. bei konstanter Temperatur 5. Löslichkeit einiger Stoffe in Gemischen v. W. u. Alkohol 5. Elektrische Leitfähigkeit in d. Nähe d. kritischen Temperatur 6. Existenz von Hydraten und Doppelverbindungen in Lsg. 6. Farbenbeziehungen v. Atom, Ion und Molekül 6. 276. Natur u. Ursache des osmotischen Druckes 7. Verbindungswärme von Substanzen im fl. und festen Zustande 76. Kryoskopische Unterss. 77. Bromoform in d. Kryoskopie 77. Kondensation und kritische Erscheinungen beim Mischen von Äthan mit N_2O 77. Kontinuität d. kolligativen Eigenschaften 78. Klassifikation d. chem. Elemente 79. Thermische Bildg. von Salzen, bezogen auf d. festen Zustand 80. Bildung von festen Salzen durch Verb. von Gasen oder Fll. 80. Bildung der Salze durch Verb. von Anhydriden 81. Best. von Molekulargrößen 145. Physikal. Eigenschaften von Chlorlithiumlsgg. im Amylalkohol 146. Molekulare Löslichkeitserhöhung 146. Best. isosmotischer Konzentrationen durch Zentrifugieren von Blutmischungen 147. Molekulargröfse krystallisierter Substanzen 148. Zusammenhang zwischen den Gesetzen von Mariotte, Gay-Lussac und Joule 148. Lehre v. den festen Lsgg. 149. Chem. Äquivalenz 276. Formel v. Guye 276. Affinität schwacher Basen 276. 433. Dichteänderungen d. Fll. 276. 812. Bildungsgeschwindigkeiten d. Amine u. d. Alkylammoniumsalze 277. Kolorimetrische Best. der Affinitäten von Säuren durch Kaliumdichromat 278. Schmelzpunkt der Elemente 278. Molekularkonst. von Fll. 279. Atomvolum 339. Kräfte zwischen kleinen festen Teilchen in Fll. 340. Systematische Gruppierung der chem. Elemente 341. Molekulargewichtsbest. an „festen Lösungen“ 341. Lichterscheinungen während d. Krystallisation 341. Reform in chem., physikal. und technischen Berechnungen 341. 635. Löslichkeit überschmolzener Fll. 344. Kryohydrate 344. Spez. Wärme überschmolzener Salze 344. Essigsäure 345. 433. Ausnahme vom Gefrierpunksgesetz 427. Kryoskopie 427. Mutmafsliche Gruppe inaktiver Elemente 429. Racemie 432. Osmotische Phänomene 475. Dampfdruck des W., welcher durch $CuSO_4$ gebunden ist 557. Thermodynamische Theorie der Kapillarität 557. Periodisches System 557. Zentrifugalkraft 558. Niederschläge in Gallerte 559. Bestimmung von Cyanionen 560. Konst. anorgan. Verbb. 560. Bemerkung zu Hedin's Abhandlung „Bestimmung isosmotischer Konzentration“ 563. Dampftensionen von flüchtigen Flüssigkeitsmischungen 585. 809. Intensitätsschwankungen 586. Ausströmungsgeschwindigkeit von Gasen 635. Steigerung des Druckes 635. Komplexe Tartrate 705. Löslichkeit von hydratierten Mischkrystallen 706. Abhängigkeit der Volume von Lsgg. v. Druck 706. Molekulare Symmetrie und Asymmetrie 747. Wärmestörungen beim Vermischen von

Fll. 747. Krystallw. 747. Einfluſs des Druckes auf d. elektrische Leitvermögen 748. Gleichgew. im System $HgO-SO_3-H_2O$ 748. Thermodynamik d. galvanischen Polarisation 748. Elektrische Leitungsfähigkeit des Palladiumwasserstoffs 749. Umwandlungstemperatur des Salpeters 749. Theorie d. Gase u. Fll. 749. Geschwindigkeit des Entweichens der Gase aus Lsgg. wechselnder Konzentration 811. Darst. der stereochem. Formeln der Kohlenhydrate 812. Explosion endothermischer Gase 881. Kryoskopisches Verh. verdünnter Lsgg. von Rohrzucker und Äthylalkohol 881. Färbung d. Ionen 882. Atomrefraktion des Sauerstoffs 882. Elektrolyse von Gasen 882. 986. Chem. und spektroskopische Unterss. verschiedener Elemente 883. Best. d. chem. Attraktionsgeschwindigkeit 883. Farbe der Ionen als Funktion d. Atomgeww. 884. Elektrolyse und Elektrosynthese organ. Verbb. 986. Schmelzpunktserniedrigung des Glaubersalzes 987. Feste Lsgg. 987. Fliefsend-weiche Krystalle 988. Geschwindigkeit v. polymolekularen Rkk. 988. Best. grofser, elektrolytischer Widerstände 989. Umkehrbare Rk. erster Ordnung in homogenem System 990. Molekulare Symmetrie u. Asymmetrie 1028. Das periodische System 1029. Eigenschaften d. Lsgg. Dampfspannungen konz. Salzlsgg. 1029. Best. einiger Leitfähigkeiten 1030. Best. von Umwandlungspunkten 1030. Best. der kritischen Temperatur 1030. Einleiten chem. Prozesse mittels glühenden Metalls 1031. Best. d. Gröfse d. Krystallmoleküls 1145. Molekularvolum 1146. Molekularvolumetrische Methode der Molekulargewichtsbest. 1146. Teilungskoeffizient bei Absorptionen aus Lsgg. durch feste Stoffe 1147. Formeln für d. osmotischen Druck 1147. Verdünnungsgesetz bei Salzen 1147. Geschwindigkeit der Hydrolyse des Salicins durch Säuren 1148. Die chem. Äquivalente 1148. Gefrierpunktserniedrigung verd. wss. Lösungen von Nichtelektrolyten 1148.

Thermochem. Relationen zwischen den Aldehyden, Alkoholen und Säuren 8. Bildungswärmen d. Benzoyl- u. Toluylchlorids 9. Bildungswärme d. Natriumacetylens C_2Na_2 81. Die Campholenlaktone oder -olide 279. Lösungs- und Neutralisationswärme der Campholenss. 279. Latente Schmelzungswärme 345. Lösungs- und Dissociationswärmen 346. Neue Unterss. über die Verbindungen d. Hg mit Elementen 347. Wärmewert d. Amide und Anilide einbasischer SS. 347. Natriumamid 847. Thermochemie der Kohlenwasserstoffe 476. Berichtigung 563. Berechnung der Lösungswärme 563. Thermische Unterss. über die Cyanurs. 586. Verbrennungswärme einiger β-Ketonäther 587. Best. der Wärmeentwickelung bei der Alkoholgärung 587. Thermochemie der Alkohole 635. Thermochemie der Aldehyde 636. Nitrosubstitutionen 708. Verbb. d. HgCy mit d. Bromiden 708. Lösungs- und Bildungswärme des Natrium- und Kaliumcyanurats 708. Thermochem. Unterss. über d. organ. Stickstoffverbb. 884. Thermochemie der organ. Säuren 884. Latente Verdampfungswärme der Ketone der Fettreihe 991.

III. Anorganische Chemie.

Krystallographie.

Isomorphie von Nitraten, Chloraten, Bromaten und Jodaten 587. Dimorphie d. Natriumchlorate 588. Krystallographisch-chem. Unterss. 588. 591. Krystallographische Mitteilungen 709. Krystallform d. Kalium-p-toluolthiosulfonats 750.

Metalloide.

Sauerstoff.

Darst. von Ozon aus Kaliumchlorat 149.

Luft.

Anwesenheit von H und CH_4 in der Atmosphäre 1065.

Schwefel.

Freiwillige Zers. der Thioschwefelsäure 279. Versuche mit Überschwefelsäure 476. Bildung von Überschwefelsäure 750. Zersetzungsprodd. der Thioschwefelsäure 857.

Selen.

Bildung von Selenwasserstoff 709. Reduktion von Säuren des Se durch HJ 751.

Tellur.

Atomgewicht von Fe 433.

Chlor.

Darst. von Überchlorsäure 280. 563. Einfl. der Salzsäure und d. Chlorsalze auf d. photochem. Zers. d. Chlorwassers 957.

Jod.

Perjodide 1065.

Brom.

Krystallisation des Broms 885.

Stickstoff.

Argon 9. Einw. von Fluor auf Argon 9. 1065. Rkk. zwischen Salpetersäure und organ. Verbb. 10. Reduktion d. Stickoxyds 10. 710. Reduktion des Stickoxyduls durch Metalle 149. 710. Dissociation von flüssigem Stickstoffperoxyd 523. Absorption d. Stickoxyduls in W. und in Salzlsgg. 957.

Argon.

Argon 11. 379. 477. 857. Stellung d. Argons im periodischen System 11. Neue Verb. des Argons 209. Fluoreszenz des Argons 281. Verb. des Argons 524. Spektrum des Argons 563. Vork. von Argon und Helium in Mineralwässern 710. Das blaue Spektrum des Argons 710. Fluoreszenzspektrum des Argons 710. Spektrum v. Ramsay's Verb. des Argons mit Kohlenstoff 710. Verb. des Mg mit Argon und Helium 711. Bestandteile des Cleveïtgases 885. Nachträgliches über Ag und He 1112.

Helium.

Dichte des Heliums 149. Gase vom Helium- u. Argontypus 150. Helium 209. 282. 1065. Spektrum des Heliums 589. Helium und Argon 589.

Phosphor.

Neue Polyphosphorsäure $H_5P_3O_{10}$ 433. Alkaliphosphide 524. Darst. von Phosphorwasserstoff 1066.

Arsen.

Verbb. des Selens mit dem Arsen 958. Arsenselen- und Arsenselen-schwefelhaltige Verbb. 1148.

Antimon.

Einw. von H_2S auf Antimon-, Arsen- und Tellursäure 434.

Kohlenstoff.

Darst. fester CO_2 11. Reduktion d. Kohlensäure 12. Verb. des freien N mit d. Elementen des CS_2 209. Eigenschaften d. festen Kohlensäure 282. Reduktionsvorgänge in neutralen Salzlsgg. 434. Atomgewicht des Kohlenstoffs 886.

Bor.

Darst. von Borsäure u. Borax 671*. Das amorphe Bor 857.

Kiesel.

Reduktion d. Kiesels. durch Al 12. Reduktion d. Kieselsäure durch Kohle 283. 1066. Schmelzen der Kieselsäure 477. Carborundumkrystalle 959. Einw. von Si auf Fe, Cr und Ag 1149.

Wasserstoff.

Kritische Temperatur d. Wasserstoffes 150. Kritische Temperatur u. K. d. Wasserstoffes 477. Zers. d. H_2O_2 858.

Metalle.

Allgemeines.

Wasserhaltige Metallchloride 150. Einw. von Stickoxyd auf gewisse Salze 886. Einw. von Stickoxydul auf Metalloxyde 886.

Kalium.

Kaliumnitrososulfate 12. Fluorsalze und Fluoroxysalze des Kaliums 524. 711. Darst. v. Ferricyankalium 671*. Einw. des Lichtes auf Metalljodide 887.

Natrium.

Natriumdisulfit 12. Natriumhydrosulfit 283.

Ammonium.

Rkk. der Ammoniumsalze 209. Rkk. von Ammoniumsalzen 563.

Thallium.

Thalliumtartrate 711.

Cäsium.

Doppelsalze v. Cäsiumchlorid mit Chrom- und Uranilchlorid 751.

Lithium.

Doppelhaloide v. Cs, Rb, Na, Li u. Th 7.

Calcium.

Basische Halogenverbb. d. Alkalierdmetalle 210. Konst. des Gipses 1066.

Aluminium.

Reduktion v. Al 13. Einw. von W. und Alkohol auf Al 151. Amalgamiertes Aluminium mit W. 151. Amalgamiertes Aluminium 349. Kryst. Al_2Cl_6 564. Verh. des Aluminiums gegen W. 589. Auftreten von Anthracen bei der Dest. roher Carbols. 590. Aluminiumgeräte 711. Rkk. des amalgamierten Aluminiums 751.

Beryllium.

Abscheidung des Lithiums u. Berylliums 13. Reinigung von Beryllsalzen 590. Berylliumcarbid 959. 1067. Verh. des Kaliumchromates gegen Aluminiumsulfat 1067. Smaragd und reine Beryllerde 1150.

Cer und seltene Metalle.

Thorchromate 14. Ceriterden 14. 152. Wolframate und Molybdate d. seltenen Erden 14. 284. Cerium 283. Best. des Alkali in der Seife 284. Thoriumfrage 590. Kohlenstoffverbb. von d. Metallen d. seltenen Erden 960.

Zirkon.

Zirkonsulfit 15. Einw. von PCl_5 auf Zirkon- und Thoriumdioxyde 590.

Chrom.

Flüchtigkeit d. Chromsäureanhydrids 152. Chromihydrat 210. Amidochromsaure Salze 434. Salze der Chrom- und Dichroms. mit den Schwermetallen 887.

Eisen.

Einw. von NO auf Metallchloride 349. Einw. von Eisenchlorid auf Metalljodide 350. Ferrocyanide 350. Nitrosoverbb. des Eisens 435. Eigenschaften d. Verbb. des Eisenchlorürs mit NO 524. Hydrolytische Zers. des Ferrichlorids 858. Einfl. des Lichtes auf Eisenchloridlsg. 858. Verh. von Ammoniak zu Eisenchlorid und -chlorür 960. Eisensaure Salze 960. Vorgänge beim Härten des Stahls 961. Mikrographische Analyse d. gekohlten Eisens 992. Oxydation d. Eisens u. des Stahls 992. Ferrate 1067. Reduktion d. Eisenoxyde durch CO 1067. Borstahl 1068. Zwei Eisencarbide mit Chrom 1068. Einw. von NO auf $FeCl_2$ 1068. Eisenbarid 1068.

Zink.

Darst. von reinem Zink 351. 485. Darst. von reinem Zinksulfat 485. Atomgew. von Zink 888. Dissociation des Zinkchlorids durch W. 1150.

Nickel.

Neue Bildungsweise von Nickelkohlenoxyd 992.

Uran.

Uranoxynitrid und Urandioxyd 751.

Blei.

Eigenschaften und Rkk. d. Schwefelbleies 15. Bleisulfojodid 284. Jodverbb. des Bleies 436. Rk. neutraler Bleisalze mit d. Hydraten d. Erdalkalien 752. Orthoplumbate der Ardalkalien 993. Metaplumbate d. Erdalkalien 993.

Quecksilber.

Thermische Unterss. der Sulfate, Nitrate und Acetate d. Hg 16. Isomere Umwandlungen d. Quecksilbersalze 16. 285. Thermische Unterss. über Quecksilberverbb. 16. 478. Hydrolyse d. wss. Lsgg. des Quecksilberchlorids 352. Einw. von Anilin auf HgJ_2 525. Verbb. d. Quecksilbercyanids mit den Chloriden 591. Einw. von Jod in statu nascendi auf Sublimat 858. Krystallographie des Quecksilberchlorids 888. Verbb. des Quecksilbercyanids mit Jodiden 993. Einw. v. Thiosinnamin auf Quecksilberjodid 994. Wechselzerss. zwischen Quecksilbercyanid u. den Salzen der Alkalien und alkalischen Erden 994. Rotes und gelbes Quecksilberoxyd 994.

Silber.

Verss. mit Silbersulfid 353. Cyanhaltige Doppelsalze des Ag und Hg 564. Löslichkeit d. Silberhalogensalze 994.

Kupfer.

Ferrocyankupfer 152. Kupfer- und Mangancyanide 153. Einw. d. Haloide des Phosphors auf Kupfer 889. Einw. von HCl auf Kupfer 995.

Zinn.

Zinntetrabromid 565. Die beiden Modifikationen der Zinnsäure 565. Darst. von Zinntetrachlorid 889.

Molybdän.

Darst. und Eigenschaften des geschmolzenen Molybdäns 211. 1068. Molybdändihydroxylchlorid 890.

Wolfram.

Saure Ammoniumnatriumwolframate 211. Parawolframsäure 354.

Titan.

Bemerkung 436. Darst. von geschmolzenem Titan 704*. Darst. und Eigenschaften des Titans 1068.

Vanad.

Einw. v. HCl-Gas auf Salze d. Elemente der V. Gruppe 752. Einw. von Haloidsäuren auf Elemente d. V. Gruppe 858.

Gold.

Eigenschaften d. Goldchloride 525. Dissociation von Goldchlorid 478. 566.

Platin.

Platinphosphat 16. Okklusion von O und H durch Platinschwarz 354. Konstitution der Platinverbb. 436. Reduktion von Kaliumplatinchlorid 859.

Palladium.

Palladium und Wasserstoff 154.

Iridium.

Einw. der Wärme auf die Alkalidoppelnitrite d. Platinmetalle 211.

Legierungen.

Cu-Al-Legierungen 17. Goldartige Legierung 155. Schmelzen von Goldlegierungen 155. 437. Darst. von Legierungen 704*. Molybdänbronzen 859. Kupferzinklegierungen 995.

IV. Organische Chemie.

Allgemeines.

Optisch aktive Halogenverbb. 81. Aktive Halogenverbb. 752. Destillationen mit d. kontinuierlich wirkenden Quecksilberluftpumpe 1031.

Krystallographie.

Krystallgestalt d. Diäthylresacetophenons 592. Krystallographische Unters. einiger organ. Substanzen 712. Krystallographische Unters. einiger Naphtalinderivv. 752. Krystallographisch Unterss. über Pikrins. 753. Krystallform einiger neuer organ. Verbb. 754. Krystallographische Unterss. einiger Sulfonverbb. 754. Krystallform d. Methylacetanilids 754. Krystallform d. Alkaloids v. Lupinus albus 755. Krystallform des Äthylnatriumacetylhyposulfonats 755. Krystallographische Unterss. 755. Krystallographische Unters. einiger Santoninderivv. 755. Krystallform des β-amidobuttersauren Kupfers 755. Linksdrehende Pyroglutamins. 755. Krystallographische und optische Unters. des β-Cominuramidocrotonäthers 755. Krystallform d. Platososemiamins und d. Platososemiäthylaminplatosodipyridinchlorids 756. Krystallform d. Dimethylaminchloroplatinats 756. Krystallogr. Unters. des Pyrazols 913. Krystallform einiger Cantharidinderivv. 916. Krystallformen d. Natriumsalze d. substituierten Anilss. 916. Krystallformen der stereoisomeren $\alpha\alpha_1$-Dimethylpimelinss. 917. Rechtsweinsäure 917.

Reihe der fetten Körper.

Kohlenwasserstoffe.

Acetylen 155. Entfernung des Phosphorwasserstoffs aus d. Acetylen 756. Charakteristik d. Acetylens 859.

Einw. v. Wärme auf Äthylen 355. Russisches Kerosin 855. 551. Hexylen und Hexylwasserstoff 566. Petrolsäuren 592. Darst. der Diäthylenkohlenwasserstoffe 890.

Darst. von Trichlormethylschwefelchlorid 1102.

Neue Klasse v. Verbb. der KW-stoffe 17. Petroleumbildg. als Vorlesungsvers. 17. Die Isomeren des Hexanaphtens 82. Derivv. der Tribromverbb. 211.

Alkohole.

Verh. v. Halogenalkylen gg. Natrium 17. Synthese der nitrierten Alkohole 156.

Isomerisationserscheinungen in d. Reihen der Carbonylverbb. gechlorter Alkohole 285*. Esterifizierung und Verseifung 1081.
Nitrierte Alkohole 525.
Einw. d. Halogene auf Methylalkohol 356.
Synthese des Äthylalkohols 437. Reduktionswirkung des Alkohols 437.
Einw. v. Chlor auf normalen Propylalkohol 1113.
Aldol des Diacetyls 757.
Dipropionat d. Diäthylacetylenglykols 861.
Dichlorhydrin 636.
Siedepunkt des Nitroglycerins 1113.

Säuren.

Verseifungsgeschwindigkeiten einiger Ester 286. F. v. Fettsäuren 478. 861. Einw. d. feinverteilten Silbers auf halogenierte Fettss. 1032. Synthese v. Monocarbonss. der Fettreihe 1032.
Reinigung d. Essigs. 356. Synthese mittels Cyanessigester 917.
$\alpha\alpha$-β-Trihalogenbutterss. 1113. Derivv. d. β-Chlorcrotons. 1114.
Verh. der fettsauren Alkalien u. d. Seifen in Ggw. von W. 1033. 1034.
Ricinölsäure- u. Ölsäurederivv. 757.
Addition von Brom zu Tetrols. 758.
Undekanon- u. Undekanoxims. 212.
Isopropylschwefelsäure 636. Glyoxal 636. Magnesiumsilbernitrit 636.
Aktive Milchss. 157. 394. Ester d. aktiven Milch-, Chlorpropion- u. Brompropionss. 812. Konstant siedende u. krystallisierbare Gärungsmilchs. 1115.
Äther der aktiven α-Oxybutters. 157.
Darst. v. o-äthylierten 1.3-Ketonsäureäthern 69*. Oxydation des Isonitrosoacetessigesters durch Salpeters. 82. Thermische Unterss. über den Acetessigester 356. Alkylierung d. Malon- u. Acetessigsäureesters 1116.
Acetylcyanessigester 83.
Konst. der Tetrinsäure (α-Methyltetrons.) 673.
Eine Säure $C_5H_6O_2$ aus Hexachlorketo-R-penten 526.
Isopropylglutolaktons. 1034.
α-Dimethyl-β-oxyisocaprons. und Diisopropyloxals. 1035.
Glyoxyls. 83. 357.
Einw. von Natriummerkaptid auf Dibrommalonsäureester 393. Unterss. über die Malonsäurereihe 918. Bildg. von s-Trinitrobenzol und p-Nitrophenol 1117.
Trennung und Identifizierung alkylierter Bernsteinss. u. Glutarss. 18. Trimethylbernsteinss. 19. Isomerieverhältnisse der Trimethylbernsteins. 19. $\alpha\alpha$-Dimethylglutarss. 21. Aktive Methoxy- u. Propoxybernsteins. 813. Ester der aktiven Methoxy- und Äthoxybernsteins. 813. Einw. von Hydroxylamin auf Bernsteinsäureanhydrid 862. Einw. von Essigsäureanhydrid auf Säuren der Acetylenreihe 962.
Synthese in der Reihe der Adipinsäure 1117.
Aminobutanamidosäure-Äthyläther 675. Nichtexistenz der Stereoisomerie in den Amidobutanderivv. 675.
Einw. v. Anilin auf den Diäthylester der 6-Äthoxylcumalin-3,5-dicarbons. und der Dicarboxylglutakons. 22.
Spaltung der Pyroweins. 24. Eine neue organ. Säure 891.
Spaltung der Traubens. 84. Racemat v. Wyrouboff 566.
Derivv. der Galaktons. 84.
Darst. v. Citronens. aus Rohrzucker 357. 636. Bildung von Citronensäure bei d. Oxydation von Rohrzucker 438. Bildg. v. Citronens. durch Oxydation d. Rohrzuckers 891. Citronen- und Weins. aus Rohrzucker 1036.
Äthantetracarbonsäure 478. 567.

Äther.

Organ. Verbb. mit tetravalentem Sauerstoff 862.

Aldehyde.

Bildung von Glykolaldehyd 479. 567.
Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf Glyoxal 85. Kondensation d. gesättigten Aldehyde und Acetone 158. Einw. des Chlorals auf die Oxyss. 212. Kondensation der ungesättigten Aldehyde der Fettreihe mit Dimethylaceton 286. Isovaleraldehyd 479.

Aldoxime.

Dimethylglyoxim 963.

Ketone.

Kondensation von Malonester mit Aceton 24. Kondensation v. Ketonen mit Estern zweibasischer Säuren 24.
Umwandlung der Ketone in α-Diketone 24. Verss. mit Acetylaceton und Acetessigester 287. Darst. von Pinakonen durch Reduktion aromatischer Ketone 287. Umwandlung der Ketone in α-Diketone 357. Diacetylaceton 479. Darst. v. Aceton 671*. Verbb. d. Acetons mit einigen mehrwertigen Alkoholen 1056. Gewinnung von Aceton aus Acetonölen 1102*.
Isonitrosoketone 393. Diamidoaceton 393. Disubstituierte Amidoacetone 758. Amidoketone der Fettreihe 814.

Acetoxime.

Einw. v. Stickstofftetroxyd auf Ketoxime 85. Darst. des Oxims des Acetessigesters 1117.
Abscheidung v. Deuteroalbumosen 671*.
Glucose 25. Oktacetylmaltose 26. Thermische Untersuchungen über Glucose 26. Zucker d. Agave 26. Isomaltose 85. Zuckerarten 213. Modifikationen der Zuckerarten 213. 394. Ammoniakderivate der d-Glucose 288. Untersuchung v. Ahorn- und Rohrzucker 320. Oxydation von Kohlehydraten 358. Hydrolyse und Best. des Zuckers 858. Lävulose u. ihre Huminsubstanzen 593. Isomaltose 594. Neue Darst. der Glycerose 676. Inversion des Rohrzuckers 712. Idons., Idose, Idit und Idozuckers. 759. Volemit, ein neuer Heptit 759. Darst. von Mannose 862. Drehungsvermögen der Maltose 891. Einw. rauch. Salpeters. auf Xylose u. Arabinose 963. Kohlenstoffreicher Zucker aus Galaktose 1036. Reaktionsprod. von Glucose und Semicarbazid 1038. Glucoseaceton 1038. Ammoniakderivate einiger Zuckerarten 1118. Einw. von Alkalien auf Zuckerarten 1119. Verbb. von Amidoguanidin mit Zuckerarten 1119. Einw. verdünnter Alkalien auf Kohlehydrate 1119. Isomaltose 1120.
Fixation v. Jod durch Kartoffelstärke 26. Abbau der Stärke 394. Lintner's Isomaltose 438. 567. Entgegnung 439. Stärke 593. Die dextrinartigen Abbauprodd. der Stärke 919.
Konst. der Pektinstoffe 1120.
Einw. von Salpeters. auf Lignocellulosen 27. Oxycellulose 358. Lignocellulose 358. 439. Bemerkungen zu der vorstehenden Abhandlung 359. Kokosnufsschalen 359. Cellulose 595.
Farbenrk. d. Eiweifskörper mit salpetriger Säure und Phenolen 891.

Stickstoffverbindungen.

Dimethyl- und Methyläthylglyoxalidin 27. Darst. von Äthylamin 27. Äthyl- und Propylglyoxalidin 28. Alipathische Nitramine 28. Darst. von Methylamin 30. Darst. von methylierten Diaminen 70*. Hydrazinhydrat 288. Darst. von Hydrazinhydrat 288. Darst. der Amine der Fettreihe 359. Konst. d. Hexamethylentetramins 1039. Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf Isonitrosoaceton 1120. Partielle Oxydation einiger sekundären und tertiären Amine 1120. Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf Isonitrosoacetessigester 1121. Darst. d. Isonitrosoacetessigesters und eines Isomeren aus Acetessigester 1122.
Einw. v. Nitrosylchlorid auf Asparagin u. Asparagins. 30. Einw. v. Nitrosylchlorid auf Amide 30.
Dimethylamido-α-caprons. 30.
Beständigkeit d. im Stickstoff substituierten Succinimide 85. Glutarimid 360. Dihydroglyoxaline 439.
Dimolekulare Nitrile 526. Nitrierende Wirkung der Salpeters. auf Kohlenwasserstoffe 760.
Darst. v Hydrazin 69*. Einw. v. Hydrazinen auf Acetylentetracarbonsäureester 440.
Diazomethan 440. 480. Isonitramin- und Oxazofettsäuren 481. Verhalten fetter Diazoverbindungen gegen schwefligsaure Alkalien 761.

Phosphine, Arsine.

Phosphorsäureäther des Allylalkohols 360. 863.

Schwefelverbindungen.

Platinäthylsulfidverbb. 440.
Thiamine 1123.
Oxysulfazotins. od. Stickoxyddisulfonsäure 1123. Stickoxydschweflige Säure 1124.

Cyanderivate.

Darstellung von Cyan-, beziehungsweise Ferrocyanalkalien aus Carbazolkalium oder -natrium 272*. Das zweiwertige Kohlenstoffatom 595. 637. Darstellung der Cyanide d. Alkali-, bezw. Erdalkalimetalle 742*. Darst. von Ferrocyanalkalien 742*. Calorimetrische Unterss. über die Cyanide von Li und Mg 1039. Einw. von schwefliger Säure auf Cyankalium 1042. Imidokohlensäureäther 1043. Existenz der aus der Blaus. entstehenden Imidoäther 1043.
Darst. v. Rhodanverbb. 272*. Darst. von Rhodansalzen 1102*.
Cyanursäure 528. Einw. v. CO_2, W. und Alkalien auf d. Cyanurs. 713.

Kohlensäurederivate.

Einw. von Benzoylchlorid auf Urethan 1048.
Derivv. d. m-Methyl-o-uramidobenzoyls 31. Affinitätsgröfsen d. Ureïde u. Isonitrosoderivv. 31. Einw. aromatischer Basen auf d. Äther der Pyruvins. 31. Äthylhydantoinpropionsäure 31. Derivate der Succinyl- u. Phtalyldithiocarbimide 159. 395. Substitutionsprodd. v. Harnstoff u. Thioharnstoff 213. 394. Umwandlung von Ammoniumcyanat 441. 567. Über die Umwandlung von Ammoniumcyanat 442. Dimethylviolursäure u. Dimethyldiliturs. 920. Thiohydantoïne 921.

Bildg. v. Thiazolderivv. aus Harns. 921.
Schwefelhaltige Verbb. d. Harnsäuregruppe 1044. Synthese der Harnsäure u. ihrer Methylderivv. 1046. Verwandlung des Theobromins in methylierte Harns. 1068.

Metallorganische.

Die zusammengesetzten Metallbasen 599.

Tri-, Tetra-, Pentamethylenderivate.

Hexamethylen 32. Hexamethylenamin 32. 33. Synthetische Versuche in d. Hexamethylenreihe 86.

Furfuran, Pyrrol, Thiophen.

Kondensation v. Furfurol mit Phloroglucin 33. Furfurolderivat aus Lävulose 214. Umlagerung d. Allofurfurakryls. u. Allocinnamylidenessigs. 215. Nitrierte Furfurderivv. 761. Desoxyfuroïn 1125.
Konst. der Pyrazolone 33. Derivate des Phenyl-dimethyl-pyrazolons 34. Derivv. d. Antipyrins 34. Pyrazine und Piperazine 35. Pyrazolonderivv. 35. Konstitutionsfrage der n-Phenylpyrazolone 37. Isomeriefälle in der Pyrazolreihe 216. Antipyrinsynthese 216. Synthetische Verss. in d. Pyrazolreihe 289. 360. Konstitutionsfrage der n-Phenylpyrazolone 362. Erwiderung 529. Phenyldimethylpyrazolonderivv. 642. Jodphenyldimethylpyrazolon. Volum. Bestimmung d. Antipyrins 922.
Substitutionsprodd. der Thiophenreihe 482. Spaltung d. Thiophens durch Piperidin 761. Die chlorierten $\alpha\alpha$-Dithienyle 1072. Synthese v. Biazolinderivv. 1125.

Aromatische Reihe.

Allgemeines.

Synthesen aromatischer Kohlenwasserstoffe 37. Reduktion mit Mg-Amalgam 1073.

Kohlenwasserstoffe.

Ozobenzol 37. Verbb. der symmetrischen Trinitrobenzols 291. Wasserlöslichkeit einiger Substitutionsderivv. des Benzols 362. Symmetrisches Trinitrobenzol 1150.
p-Heptyltoluol u. Derivv. 38. Jodoniumbasen aus o-Jodtoluol 483. Die 6 Chlortoluole und deren Sulfonsäuren 529. Toluoldisulfonsäuren 530. Einw. von Alkalien auf p-Nitrotoluolsulfosäure 713. Ozotoluol 1151. Phenylnitromethan 1151.
Dihydro-s-chlorxylol 815.
Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd auf Aceton u. Mesityloxyd 715. Darst. d. p-Äthyltoluols 891. Das Indophenol d. Methyl-p-äthylphenols 892. Darst. d. normalen p-Cymols 892. Darst. d. p-Äthyltoluols u. einiger seiner Derivv. 1152.
Synthese einiger Benzolkohlenwasserstoffe 1073.

Phenole.

Darst. von Phenoxacet-p-amidophenolderivaten 742*. 1103*. Darst. v. alkylierten m-Amidophenolen 879*.
Die 3 Oktochlorphenole 38. Darst. v. Oxyi-butyryl-phenolen 70*. Darst. von Benzylphenetidin 672*. Darst. von p-Amidophenol durch Reduktion von p-Dioxyazobenzol 742*. Darst. v. Derivv. d. Amidophenols 743*.
Amidierte Benzenylamidophenole 38.
o-Isopropylphenol und m-Propylphenol de Jacobsen 1152.
Verbb. d. Antipyrins mit den Diphenolen 963.
Darst. von Brenzkatechin 70*. 327. Darst. von Brenzkatechinderivv. 272*. Darst. von Alkalisalzen der Brenzkatechindisulfos. 327. Darst. v. Guajakoläthylenäther 1103*.
Darst. v. Hydrochinon und seinen Homologen 70*.
Darst. v. Hydrochinoncarbons. 327. Nitrotoluhydrochinon 395. Methylcarbonate einiger mehrwertiger Phenole 762.
Einw. von Zinkchlorid auf Resorcin 362. 863. Spaltung u. Synthese d. Dihydroresorcins 1073. Allofluoresceïn 1074.
Darst. v. Nitrosomethyl-, bezw. äthyl-m-amidokresol 879*. Darst. von Nitrosoamidokresol, bezw. Nitrosoamidophenol 879*.
Darst. v. m-Kresol 327.
Monoäthyltrimethylbenzol 815.
Pyrogalluss. 159.
Einw. von Natriumäthylat auf d. Phenylbutyrolacton 1074. Reduktionsprodukte des Phenylbutyrolactons u. der Phenylparacons. 1075.

Chinone.

Nitrochinon 291. Kaliumderivv. d. Chinons 567. Einw. von Natriumalkoholaten zu Chloranil 923. Einw. v. Kali u. Kaliumäthylat auf Benzochinon 964. Kaliderivate d. Benzochinons 964.
Zwei Formen des Diacetylthymochinondioxims 395. p-Cymochinon 1152. Isopropylbenzochinon 1153.
Phenochinon 483.

Aldehyde.

Kondensation v. aromatischen Aldehyden mit Cyanacetamid, Malonamid u. Malonitril 762.

Benzaldoxime 530. Verbb v. metallischen Disulfiten mit Aldehyden 676. Darst. von Dioxybenzaldehyd 743*.
Derivv. des m-Oxybenzaldehyds 816. p-Oxybenzaldehyd 1076.
Anethol 816. Einwirkung des Broms auf Anethol 816.
Darst. von Protokatechualdehyd-m-äthyläther 71*.
Darst. von Vanillin 39. 70*. 880*. Darst. von Homologen d. Vanillins 328*. 880*. Vanillinsynthese 567.

Ketone.

Verbb. d. Zucker mit den Alkoholen und Ketonen 39. Verbb. der mehrwertigen Alkohole mit den Ketonen 41.
Benzylidenacetophenonderivv. 41. Reduktionsprodd. des Oxalyldiacetophenons 87. Konst. des Resacetophenons 677.
Piperidoaceton 87. Einw. v. Chloraceton auf Natriumphenolate 87.
Ketone 395. Gewinnung einiger Ketone aus Propenylverbb. 1153.

Säuren.

Reduktion der Phenolcarbonsäuren 292. Esterbildung 397. Esterifizierung und Verseifung 762.
p-Toluyl-o-benzoës. 41. Einw. v. Natriumäthylat auf Desoxybenzoin 42. 398. Hydrolyse der aromatischen Nitrile und Säureamide 42. 398. Substituierte Benzoylchloride 42. 398. Chloride d. o-Sulfobenzoës. 43. Diamidobenzoësäuren 43. Einw. v. Anilin u. Toluidin auf o-Sulfobenzoës. 43. Einw. von Anilin auf die Chloride der o-Sulfobenzoës. 44. Trennung der beiden Chloride der o-Sulfobenzoës. 45. Darst. von Benzoësäuresulfinid 71*. Farbenerscheinungen der 1.3.5-Dinitrobenzoës. mit Alkalien 484. Sulfonss. des p-Bromanilins 485. Darst. von Hexahydrobenzoës. und von Derivv. derselben 743*. Sulfo-p-brombenzoësäuredichlorid 893. Darst. von Benzoësäure, bezw. Benzaldehyd 1022*. Dinitrobenzoëss. 1154.
Einw. des fein verteilten Silbers auf Phenylbromessigsäureester 1076.
Phenyloxycrotons 442.
Darst. aromatischer Oxycarbonsäuren 71*. Darst. von wasserlösl. Aluminiumammoniumsalicylat 672*. Darst. von Salicylsäurelaktylamidophenylester 879*.
Kondensation von Mandels. mit Phenolen 46. Darst. von Oxytoluyls. 328*. Darst. von Oxytoluyls. aus β-Naphtoldisulfos. G, bezw. Dioxynaphtalinsulfos. G 328*.
Derivv. der β-Resorcyls. 925.
Optisches Verh. d. Gerbs. 817.
Phtalylchlorid und Phtalid 88. Phtaleïnschmelze 216. Darst. v. Thymolphtalid 762. Einw. von Hydroxylamin auf Methylphtalat 863. Sulphonphtaleïn 926.
Addition von aromatischen Basen an Benzal- u. Furfuralmalonsäureester 216.
Esterbildg. aromatischer Säuren 46. Esterbildg. bei der Melliths. und den beiden Hydromellithss. 48. Darst. hexahydrierter m-Oxycarbonss. der Benzolreihe 328.

Amine. Amide, Imide etc.

Einw. d. Phenylisocyanats auf Camphol-, Camphol-carbon- u. Phtals. 216. Einw. von alkohol. Schwefelammonium auf 1-Amino-2.4-dinitrobenzol 486. Formylderivate aromatischer Amine 531. Halogenisierte Amine 88. Einfluſs der Methylgruppe auf die Eigenschaften der Nitrogruppe 294. Einw. von Na und kaustischen Alkalien u. Polynitroverbb. 294. Paraditolylamin 531. Isodiphenyloxäthylamin 762.
Einw. v. Phtalylchlorid auf d. Nitraniline 90. Umwandlung eines Anilinsalzes in Anils. 90. o-Phenobenzylamin u. Cyklophenylenbenzylidenoxyd 91. Einw. von salpetriger Säure auf Dibromanilin 217. Einw. v. Phenylglyoxylsäure auf Amine 486. Darst. der drei Nitraniline 763.
Darst. v. Amidotolylphenylamin u. dessen Homologen 71*. Benzolsulfo-o-toluidin 91. Derivv. d. Benzylamins 92. Einw. des Nitrosodimethylanilins auf dreifach halogenierte Phenole 218 Darst von Laktylderivv. des Methylanilins, Äthylanilins, p-Anisidins und p-Phenetidins 328. Darst. von Dichlortolidin 743*. Einige v. Diphenyloxäthylamin sich ableitende heterocyklische Basen 763. Darstellung von m-Oxyphenyl-p-amido-o-toluidin 1023*. Isomerie d. Diphenoxäthylamins 1077.
Benzolsulfamide und gemischte sekundäre Amine 642.
Säurefuchsine 92. Sulfonierte Farbstoffe der Triphenylmethanreihe 92. 893. Rosanilin und sein Sulfonderivat 93. Konst. der Safranine 94. Oxazinfarbstoffe 159. Indulingruppe 218. Induline und Safranine 486. Fuchsine 490. Hippuroflavin 643. Beziehungen der Induline zu den Safraninen 714. Azofarbstoffe 764. Bildung von Azofarbstoffen sich zeigenden Gesetzmäſsigkeiten 863.
Methode v. Baumann-Schotten 94. Formanilid und seine Derivv. 645. Halogenadditionsprodd. d. Anilide 927. Phenylazocarbonamid u. -carbons. 1154.
Tautomerie bei Amidinen u. Guanidinen 161. Gemischte Amidine u. Tautomerie 1077.

Derivv. des Anthranils 294. Darst. von Amidophenolsulfosäuren 672*. Darst. v. alkylierten Amidophenolderivaten 700*. Esterbildung bei aromatischen Amidoss. 764. Elektrolytische Reduktion v. Paranitroverbb. 1078.

Phenylimidokohlensäureäther 95. Nichtexistenz stereoisomerer Carbodiphenylimide 96. Einw. von Benzimidomethyläther auf aromatische o-Verbb. 295. Benzylenimid 531. Geschwefelte Abkömmlinge d. Imidodicarbons. 765. Orthobenzoēsäuresulfinid 927. Synthesen mittels Natramidverbb. 1079.

Nitrolss. 96. Doppelverbb. der Nitrile mit $AlCl_3$ 295. Synthese aromatischer Nitrile 398.

Anilss. und Anile alkylierter Bernsteinss. u. Glutarss. 97.

Darst. beständiger sulfosaurer Tetrazosalze 71*. Konst. der Diazolverbb. 98. 296. Bildungs- u. Zersetzungstemperatur einiger Chloride von Diazoverbb. der aromatischen Reihe 98. Isomericerscheinungen auf dem Gebiete d. Azokörper 98. Konstitution der Isodiazohydrate 99. Sulfophosphazoverbb. 100. Formazylverbb. 100. Einw. von Alkoholen auf m-Diazobenzolsulfons. 296. Azo- und Azimidoverbb. 296. Hantzsch's neueste Ansichten über Diazohaloide 297. Reduktion von aromatischen Nitroverbb. zu Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbb. 390*. Diazoniumverbb. 487. Einwrkg. einiger Diazoverbb. auf Cyanessigsäureäthylester 600. Darst. von Nitroderivv. d. Amidophenylbenzothiazole 672*. Reduktion v. Azophenoläthern 715. 765. Reduktion der Benzolazokresetole 765. Reduktion von Äthern der Toluolazophenole 766. Reduktion der Toluolazokresetole 768. Reduktion v. Azophenetolen 770. Phenyl- und Tribromphenylazocarbons. 771. Diazosulfanils. 818. Darst. trockener Diazosalze 818. Neue Azoverbb. 819. Isomere Diazoverbb. 820. Derivv. der Benzoldiazocarbonss. 864. Zers. einiger Triazotüre 864. Natur d. Oxyazokörper 1079. Darst. von nitrierten Azokörpern 1106*. Reduktionsprodd. v. Azoverbb. 1155. Phenylamidoazobenzol 1155.

Darst. v. Thiobiazolderivv. 390*. Tetrazoliumbasen 601. Derivv. des Tetrazols 602. Oxydationsprod. d. Oximidomethylisoxazolons 865. Diphenylisoxazol 1080.

Fluorindine 101. Phtalazin 488. Oxydation des Tolualloxazins 772. Darst. von Piperazin 1103*.

Stereoisomere Thiosemicarbazide 161. Einwirkung von Benzaldehyd auf Phenylsemicarbazide 362. Benzazid 819. Hydrazide u. Azide organ. Säuren 819. 865. 866. Azide substituierter Benzoēss. 865. Hydrazid u. Azid d. Hippurs. 866. Zusätze u. Berichtigungen 868.

Phenylhydrazidoessigester 102. Reaktion zwischen Phenylhydrazin u. Chloressigäther 103. Umlagerung von Hydrazinen 398. Einw. von Phenylhydrazin auf Chloracetanilid 489. Reduktionen mittels Phenylhydrazin 532. Darst. eines Kondensationsprod. aus Acetylamidophenylhydrazin u. Salicylaldehyd 700*. Symm. Dibenzylhydrazin 1080. p-Lactylphenylhydrazid, citronensaures u. weinsaures Phenylhydrazin 1156.

Aromatische Nitrosobasen 103. Darst. v. Alkali- bezw. Erdalkalisalzen primärer aromatischer Nitrosamine 391*. Darst. v. Nitrosaminen primärer aromatischer Amidoverbb. u. von deren Salzen 391*. 520*. Empfindliche Rk. d. primären u. sekundären Nitroverbb. 772.

Benzyläther v. Oximen 107. Aldoximsalze 820.

Hydroxylaminisobutters. 297. Einw. von Halogenen u. Thiophosgen auf Amidoxime 772.

Benzilosazon 223. 398.

Kohlensäurederivate.

Phenylmethyldithiobiuret 107. 108. Dulcin im Vergleich zum Saccharin 364.

Cyanverbindungen.

Benzylchlorid als Entschwefelungsmittel 110. Einw. von Phenylisocyanat auf SS. u. Ester 442. Darst. von Cyaniden 442.

Styrolgruppe.

Einw. d. salpetrigen Säure auf Styrol 111.

Cinnamylidenmalons. 224. Isomere Bromzimmtsäuren und Zimmtsäuren 646. Ein Isomeres d. Zimmtsäuredichlorids 821.

Isocumarincarbons. 869.

Eugenolderivv. 773. 774. Derivv. d. Isoeugenols 774. Einw. v. salpetriger Säure auf Safrol 965.

Diphenylgruppe.

Darst. von Jodderivaten des Diphenylamins 700*. Darst. von Dijodcarbazol 701*. Darst. von Pentanitrophenyläther 701*.

Äthylidendiphenylsulfon 112. Modifikation von Zincke's Rk. 532.

Synthese v. Diphenylbiphenyl 929.

p-Diamidobenzylsulfid 112. Bildg. von Akridin aus o-Nitrodiphenylmethan 112.

Kondensation von Benzil mit Acetessigester 532. Einw. von Hydrazinhydrat auf Benzoin 533.

Stilbenderivv. 1080 Stilbendibromüre u. Monobromstilbene 1156.
Einw. v. Zinkstaub auf p-Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan 224. 870. Darst. v. Oxyleukobasen d. Triphenylmethanreihe 744*. Neue Bildungsweisen u. Darstellungsmethoden v. Triphenylcarbinol 966.
Triphenyläthanon und Triphenyläthanolon 677.
Fluorindine 399.
Diphenylanthranon 363.
Synthese ungesättigter aromat. SS. 489.
Darst. d. Diphenacylessigs. aus Bromacetophenon 775. Diphenacylessigs. 775.
Quercetin u. seine Derivv. 133.
Triphenylthienylmethan 399.
Vorläufige Mitteilungen 399. Safranine, Mauveïne und Induline 400. Einw. von Jod auf Phenolphtaleïn 443.
Darst. vom o- oder p-Amidophenol abgeleiteter Äthenyldiphenylamidine 72*. Konst. d. Isonitramine 720. Neues Reduktionsprod. d. Xanthons 721.

Indolgruppe.

Einw. v. salpetriger Säure auf Inden und Cumaron 113. β-m-Tolyl-$\beta\gamma$-diketohydrinden 297. Indol aus o-Diamidostilben 298. Inden 444. Cumaron 490.
Darst. von Indigo aus Äthylendianthranilsäure 605. Neuere Indigosynthesen 894. Indigobildg. unter d. Wrkg. d. Sonnenlichtes 967. Rote Isomere d. Indigotins 1081.

Terpene und Campher.

Berichtigung 404.
Verwandlung d. Camphers in eine isomere ungesättigte Verb. 113. Derivv. d. Campholens. 113. Terpene u. ätherische Öle 114. 117. 567. Gebromte Derivv. d. Carvonreihe 117. Limonennitrosochloride 118. Pinen 119. Eucalypten 298. 490. Camphersäure 365. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe 401. Isomerien innerhalb d. Terpenreihe 721. Einw. v. Camphersäureanhydrid auf Benzol 893. Vom Pinen zum Carvacrol 928. Oxydationsprodd. aus Bihydrocarvon 1158. Pinol 1158.
Derivv. d. π-Bromcamphers. 114. Campher 224. Champhers. 299. Oxydationsprodd. d. Benzylidencamphers u. des Benzylcamphers 364. Methoäthylheptanonolid 445. Oxydation der inakt. Campholens. 447. 929. Einw. von NO_2 auf Campholens. 490. Isocamphols. 534. Konst. d. Isonitrosoketone 775. 870. Bromderivv. d. Campherreihe 894. Camphergruppe 967. Konst. d. Camphers. 1082. Synthetische Bildg. einer neuen Ketons. 1082. Geschichte d. Camphorens. 1159. Oxydation von Terpin, Terpinhydrat u. Terpineol 446.
Krystallform d. Borneols und Isoborneols 299.
Terpineol 444. Menthol u. Menthen 446. Nitrierung des Menthons 1160.

Naphtalingruppe.

Darst. von α_1-β_4-Dioxynaphtalin-α_2-sulfos. 672*.
Darst. v. Trioxynaphtalinsulfos. 72*. Konst. d. Triderivv. d. Naphtalins. 120. 121. 122. 123. Nichtexistenz eines Trichloronaphtalins vom F. 75,5°. 122. Oktohydro-p-Dimethyläthylnaphtalin 161. Darst. d. α_1-α_4-Dioxynaphtalin-α-sulfos. 203*. Einw. v. Schwefel auf α-Nitronaphtalin 365. 447. Darst. d. α_1-α_4-Dioxynaphtalin-α_2-β_1-Disulfos. 392. α-Nitronaphtalin-3.8-sulfosäure 404. Oxydation von Nitronaphtalin 491. Isomere Naphtalinderivv. 776. Naphtazarin aus δ-Tetranitronaphtalin (1.2.5.8) 776. Alicyclische Naphtalinderivv. 822. Gleichkernige Triderivv. d. Naphtalins 825. Tetraalkyldiamidoazonaphtalin 929.
Darst. v. p-Acetylamidophenylhydrazin 71*.
$\beta\beta$-Dinaphtyl u. dessen Chinone 365. 447.
Darst. d. β_1-Phenylamido-α_4-naphtol-β_2-sulfos. 72*. Naphtazarin 123. Konst. d. Dimethylnaphtols 123. $\alpha\alpha$-Diketotetrahydronaphtylenoxyd 125. Darst. von Amidonaphtolsulfoss. 203*. Darst. d. α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-sulfos. 203*. Darst. v. β-Naphtolsulfoss. 203*. Darst. d. α_1-Naphtol-α_2-β_2-disulfos. 204*. Darst. v. α_1-Naphtol-α_2-sulfos. 204*. Darst. einer β-Amidonaphtoldisulfos. 392. Darst. v. α_1-Amido-α_4-naphtol-α_2-β_2-disulfos. 552*. Darst. v. α_1-Naphtol-β_2-α_4-disulfos. 744*. Darst. d. α_1-α_4-Dioxynaphtalin-β_2-sulfos. 744*. Trennung zweier aus α_1-Naphtylamin-β_2-β_4-disulfos. erhältlichen Amidonaphtolsulfoss. 1023*. Darst. d. α_1-α_4-Amidonaphtol-β_4-sulfos. 1023*.
Naphtals. 127. Phenolnaphtaleïn 128. Parasubstituierte α-Naphtoëss. 777.
Naphtylindoxazen 777.
Darst. v. β_1-Naphtylamin-β_2-α_3-β_4-trisulfos., -β_2-β_3-β_4-trisulfos. und α_1-β_2-β_3-β_4-tetrasulfos. aus β_1-Naphtylamin-α_1-β_2-β_4-trisulfos. 878*. Einw. v. Cyanessigester auf Tetrahydro-β-naphtylamin 973. Darst. v. Phenyl-p-amido-naphtyl-o-toluidin 1103*. Darst. d. α_1-Naphtylamin-β_3-α_4-disulfos. 1142*.

Phenanthren, Anthracen etc.

Carvakrol und Thymol 447.

Abkömmlinge d. Anthracen-β-monosulfos. u. das Anthrathiol 777.
Natriumalkoholat 129. Synthese d. Alizarins aus Hemipins. 225. Konst. d. β-Anthrachinons 225. Naphtazarin 299. Dioxyanthracen 404.
Oxydation d. Anthrachinons 366. Darst. von Hexaoxyanthrachinon 701*. Darst. d. β Anthrachinoncarbonsäure 72*.

Pyridingruppe.

Phenylcumalin und das sog. Dicotoïn 405. Überführung aliphatischer Oxime in Pyridinderivate 448. Amidoabkömmlinge d. Aldehydcollidins 492. Abkömmlinge einer Picolin-α-milchsäure 492. Anthrapyridin 535. Cinchomeronsäurederivv. 722. Neue Bildungsweise d. Tropins. 724. Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd auf Copellidin 724. Stereoisomere Copellidine 724. Synthese v. Pyridinderivv. 894. Pyridinacetonchlorid 895. Nitroverbb. d. Pyridinreihe 930. Pyridinreihe 1161.

Chinolingruppe.

γ-Phenyl-p-methoxychinaldin 129. Derivv. d. γ-Phenylchinaldins 129. o-ana-Dibromchinolin 130. o-p-Dibromchinolin 131. γ-Methyltetrahydrochinolin 131. Synthesen in d. Isochinolinreihe 131. Darst. v. Alkylrhodanaten d. Chinolins 204*. Darst. d. γ-Phenolchinaldine 204*. Darst. v. Amidophenolen d. Chinolinreihe 205*. Chinolin-Quecksilber-Verbb. 225. Sulfonss. d. Isochinolins 300. Synthesen v. Chinazolinverbb. 300. Isochinolin 301. Kondensationsvorgänge zwischen o-Toluidin u. α-Diketonen, sowie α-Ketonsäureestern 367. o-p-Dimethylchinophtalon u. Dimethylchinaldinsäure 405. Dichlorbenzylidenaceton 405. Chinoxalinamidocarbonsäure 535. Substituierte Chinolinderivate 648. Collidinpiperidin 725. Direkte Einführung v. Hydroxylgruppen in Oxychinoline 930.

Weniger bekannte Körper.

Gaultherin 134. Konst. d. Maclurins und Phloretins 304. Glucoside, s. Glucose 493. Konst. d. Fisetins 725.
Aldehyd d. Piperins. 134. Über die 4 Santonigen SS. 569.
Cinchonicin 134. Einw. anorgan. Chloride auf Piperidin 135. Kondensationsprodd. d. Piperonylacroleïns 135. Senecionin u. Senecin 136. Synthese d. β-Propylpiperidins 137. Piperidoacetal 137. Hydrierungsverss. mit Cinchonin 138. Alkaloide v. Berberis aquifolium 138. Chinaalkaloide 138. Alkaloide v. Cannabis indica u. Cannabis sativa 138. Alcaloïde d. Fumariaceen u. Papaveraceen 162. Zersetzungsprodd. d. bromierten Alkaloids v. Lupinus albus 162. Konst. d. Granatolins 162. Extraktion d. Alkoloide aus d. Samen v. Lupinus albus 163. Hydrochlorcinchonin u. Hydrochlorapocinchonin 226. Chelidonium-Alkaloide 226. 305. Narceïn 303. Einw. anorgan. Cyanide auf Chlorcaffeïn 305. Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd auf Coniin u. β-Pipecolin 306. Konst. d. Aconitins. 306. Identität v. Baptitoxin u. Cytisin 367. Digitalinum pur. u. Digitalinum verum 367. β-Digitoxin 368. Opiumanalyse 369. Einw. von Na u. A. auf Cinchonin 493. Alkaloid im Kaffee 494. Konst. des Pseudoaconitins 536. Rkk. d. Alkaloidsalze mit verschiedenen Indikatoren 536. 826. Weitere Best. des Alkyls am Stickstoff 678. Hydrierung d. Chinins 678. Erwiderung 778. Phenyl- u. Pyridylpyrrole 778. Apochinin u. sein Drehungsvermögen 779. Merochinen 779. Nicotin 779. 1162. Formylpiperidin 780. Bleihaltiges Opium 780. Angostura-Alkaloide 826. Matrin 827. Vork. v. Cytisin in verschiedenen Papilionaceen 827. Scopolamin 896. Alaunverb. d. Cocains 931. Phenylcumalin u. Pseudodicoteïn 972. Rotationsvermögen d. Nicotins und sauren Salze 973. Geschichte d. Aconitins 1082. Abscheidung organ. Basen 1142*.
Das Caseïn d. Kuhmilch 226. Einw. alkoholischer Natronlauge auf d. Eiweifs u. leimgebenden Substanzen 227. Einw. von alkoh. NaOH auf Gelatine u. Eieralbumin 537. Pflanzenalbuminoide 605. Albumosen 679. Reduktion alkalischer Kupferlsgg. durch Eiweifskörper 827. Analyse d. Leims u. d. leimgebenden Substanzen 827. Verhalten d. Caseïns in ammoniakalischer Magnesiumchloridlösung 828. Verflüssigung des Leims 1163.
Ätherische Öle 139. Linaloeöl 406. Iron u. Ionon 494. Humulenderivate 494. 569. Verfälschtes Sandelholzöl 569. Sandelholzöl 605. Künstl. Wintergrünöl 605. Bergamottöl 726. Synthese eines Methylheptenons 780. Das natürlich vorkommende Methylheptenon, Linalool u. Geraniol 781. Umwandlung v. d- u. l-Linalool u. Geraniol in Terpinhydrat 782. Abbau d. Dihydrocarveols u. Limonens 783. Abbau d. Camphers. 785. Campholengruppe 786. Bromphenylhydrazon u. Semicarbazon d. d-Camphers 788. Ortsbest. in d. Terpenreihe 788. Ein optisch aktives Terpineol 788. Oleum aethereum Ledi palustris 790. 1083. Baldrianöl 897.

Convolvulaceenharze 228. 449. 495. 790. Trennung der Tumenole 744*.
Kermesbeeren- und Kermesschildlausfarbstoffe 606. Derivv. d. Maclurins 828. Pelageïn 870. Verb. d. Farbstoffes d. Kermesbeere gg. Halogene 1083. Heidelbeersaft 1084.
Unterss. über Pectinstoffe 369. Konst. d. Pectinstoffe 370.

Schwefel- und Selenverbindungen.

Addition von S an ungesättigte Verbb. 495.
o-Nitrobenzylrhodanid 140. Derivv. d. Diphenylsulfons 140. Benzylchinolin 141. Schwefel-selen-tellurhaltige Ditolylverbindungen 450. Thioderivate d. Sulfanilsäure 495. Thionylamine d. Amidoazoverbb. u. der Naphtalendiamine 790. Einw. d. Monobromderivv. d. aromatischen Kohlenwasserstoffe auf d. Bleimercaptide 828.

Metallorganische.

Platindiammoniakdipyridinverbb. 451.
Tolyl- u. Phenylanilphosphoniumverbb. 792. n-Phosphine u. n-Phosphoniumverbb. 792.

V. Physiologische Chemie.

Pflanzenchemie.

Bestandteile der Pflanzen.

Die osmotischen Eigenschaften d. lebenden Pflanzen- u. Tierzelle 726. Pflanzensaft 931. Cellulosegehalt d. Fichtenholzes 48. Verbreitung d. Rohrzuckers in d. Pflanzen 141. Erwiderung 307. Berichtigung 830. Alantolacton 48. Säuregehalt d. Rhabarberblattstiele 569. Atranors. u. ihre Begleitstoffe 679.
Kürbisöl 228. Cholesterine d. Kryptogamen 229.
Proteïde d. Roggensamen 50. Die Proteïde d. Gerste 307. Lakkase 496.
Ein Bestandteil d. Gelbbeeren 50. Saure Verbb. natürl. Gelbfarbstoffe 406. 496. Farbstoff aus Lomasia ilicifolia 537. Farbstoff u. andere Bestandteile in der Chaywurzel 537. Chlorophyll 1126.
Rinde u. Blätter v. Drimys granatensis L. 496. Physcihydron und Protophyscihydron 497.
Amygdalinähnliches Glucosid 407.
Aschenanalyse d. Bulben v. Odontoglossum crispum 142. Verteilung des Phosphors in d. vegetabilischen Geweben 230. Vork. und Verteilung des Aluminiums in den Pflanzen 230. Jodhaltige Spongien und Jodospongin 570. Wanderung des Ca-Phosphats in d. Pflanzen 681. Mineralstoffbedürfnis v. Pflanzenzellen 727. Cuscuta Epithymum 681. Zus. v. Pachyma Cocos u. Mylitta lapidescens 830. Bestandteile v. Artocarpus integrifolia 830. Zus. d. roten Paprikaschote 932.

Pflanzenphysiologie.

Kleimung 230.
Bedeutung d. Wurzelknöllchen v. Alnus glutinosa für d. Stickstoffernährung dieser Pflanze 682.
Einfl. reichlicher Stickstoffzufuhr auf d. Assimilation 682. Ursprung ungesättigter Verbb. in d. Pflanze 832.
Phytopathologie 831.

Tierchemie.

Bestandteile des Tierkörpers.

Löslichkeit d. Kohlenoxydgases in Hämoglobinlsgg. 308. Dissociation d. Kohlenoxydverb. d. Blutfarbstoffs 308. Hämoglobin- u. Hämochromogenkrystalle 683. Verb. d. Blutfarbstoffes mit d. Schwermetallen 688.
Hirschtalg 832.
Zucker u. Glykogen d. Lymphe 230. Darst. d. Glykogens 309. Glykogen d. Lymphe 1127.
Darst. d. Sehpurpurs 51. Phosphorgehalt d. Austern 51. Benzylcysteïn 142. Schwefelhaltige Derivv. d. Eiweifskörper 143. Bindung d. Schwefels im Eiweifs 143. Eiweifskörper aus d. Schilddrüse 230. Ptomain d. Seefisch-Cadavers 683. Paramucin 933. Eiweifskörper d. Muskelplasmas 996.
Läfst sich durch mechanische Auslese des Fettes Fleisch von bestimmtem Nährwert gewinnen 570.
Brauner Farbendruck in d. Flügeldecken v. Curculio cupreus 52.
Mumienknochen 52.
Knochen, Zähne etc. wilder u. zahmer Kaninchen 833.
Färbung v. Harnsäurekrystallen im Harnsedimente 52. p-Jodphenylmerkapturs.

143. Lösungsbedingungen d. Harnsäure im Harne 833. Best. der Aciditat des Harns 834.
Vorkommen v. Sulfocyans. im Magensaft 144.
Gase d. Frauenmilch 230. Färbung und Koagulation der Milch durch Erhitzen 231. 407. Wird Plumbum aceticum mit d. Milch ausgeschieden 683. Eisengehalt d. Milch 834. Bildung d. Glyceride mit flüchtigen Fettss. im Milchfett 834.
Vork. von Rhodankalium im Mundspeichel 834.
Chem. Bestandteile d. Thyreoidea 52.

Tierphysiologie.

Atembarkeit d. Luft, in der eine Kerzenflamme bis zum Verlöschen gebrannt hat 933.
Beziehung d. Fibrinfermentes zum Nucleoproteïd 53. Bluteiweifsstoffe des Hundes 570. Blutgase 933.
Auftreten von Indican, Indoxylschwefels. und gepaarter Glykuronsäure im Harne 309.
Erhaltung des Stickstoffgleichgewichts 53. Ausscheidung v. Harns. u. Xanthinbasen durch d. Faeces 54. Verh. d. Saccharins zu d. verschiedenen Enzymen 55. Vork. v. Paramilchs. in normaler Pericardialfl. 230. Vork. von Pentosen im Harn bei Diabetes mellitus 230. Ausscheidung körperfremder Stoffe in dem Magen 231. Ist der Dünndarm im stande, Rohrzucker zu invertieren? 231. Glykogenbildung in der Leber 231. Kommt im Blut Traubenzucker vor? 232. Alimentäre Glykosurie 232. Einw. d. Magen- und Darmschleimhaut auf einige Biosen und auf Raffinose 233. Pankreatinverdauung 497. Mehl und Brot 727. Pepsin 834. Ausnutzung der Nährstoffe 835. Ausnutzung des Paranucleïns im tierischen Organismus 835. Lactase d. Dünndarms 998. Physiolog.-chem. Beobachtungen über Salzs. 1127. Einw. v. Äther, Alkohol und Chloroform auf Pepsin 1128.
Methylxanthin 55. Ausscheidung u. Resorption d. Kalkes 55. Muskelarbeit u. Glykogenverbrauch 283. Stoffwechsel Zuckerruhrkranker 284. Einw. der Belastung auf Stoffwechsel und Körperfunktionen 309. Einfluſs angestrengter Körperarbeit auf die Ausscheidung der Mineralstoffe 310. Muskelarbeit und Glykogenverbrauch 835. Stoffwechsellehre 835. Einw. d. Schilddrüse auf d. Stoffwechsel 836. Resorption und Ausscheidung des Kalkes 837. Die im Gefolge v. Sauerstoffmangel im Organismus auftretenden Stoffwechselveränderungen 1128.
Ossifikation 233. Harnsäurebildung beim Menschen 310. Blutbildg. aus anorgan. Eisen 837. Physiologie des Blutzuckers 837. Bildg. d. Glykogens im tierischen Organismus 933. Nicht transportables Glykogen 934.
Zucker u. Zelle 56. Wirkg. eines Futters mit sauren Eigenschaften auf den Organismus 233. Einfl. d. Nucleïns d. Nahrung auf die Harnsäurebildung 234.
Wirkgg. d. Phenylhydroxylamins 234. Verh. d. Caffeïns und d. Theobromins im Organismus 234. Synthetische Kolloïde u. Koagulation 235. Strychninvergiftung der Hühner 235. Durch welchen Bestandteil d. lebendigen Zellen wird die Tellurs. reduziert? 311. Biolog. Wrkg. d. Ureïde mit Beziehung auf ihre Konst. 311. Verhalten der Sulfocyans. zu den Magenfermenten 497. Aufnahme des Eisens in den Organismus 407. 497. 588. Alloxan, Alloxantin u. Parabans. 727. 838. Biologische Wirkung d. Thalliums 838. 999. Physiolog. Wirkung des Ouabaïns 934. Giftigkeit d. Acetylens 998. Oxydation d. arsenigen Säure durch Organsäfte 999. Pharmakologie des Bromäthyls 999. Phosphorwirkg. 999. Oxyäthyl- u. Vinylderivate 1128.

VI. Gärungschemie und Bakteriologie.

Verschluſs für Sterilisierung 538. Ursprung der Alkoholhefen 589. Löslichkeit d. Fermente in Alkohol 934. Diastatische Zers. der Stärke 163. Hefeglycase 163. Neue pathogene Hefeart 164. Einw. d. Speichels, des Pankreas- und Darmsaftes, sowie des Blutes auf Stärkekleister 164. Chemisch-biolog. Studien 311. Wirkg. der Enzyme 313. Einfluſs organ. Säuren auf Eintritt und Verlauf d. Alkoholgärung 370. Einfl. d. Lichtes auf Diastase 571. Chem. Natur der Diastase 571. Maltase 649. Reine Weinhefen 650. Autodigestion d. Hefe 870. Gärungsindustrie 871. Gärung mit Saccharomyces apiculatus und ellipticus

871. Fraktionierte Gärung des Rohrzuckers mit reinen Hefen 934. Diastatisches Ferment in d. Zuckerrübe 1048. Enzyme einiger Hefen 1048. Vermeintliche Einw. von Eiweifskörpern auf Stärke u. Glykogen 1049. Reduktionsvermögen d. reinen Hefen 1049. Neues Enzym d. Hefe 1049. Alkoholbereitung durch Gärung von Asphodelus ramosus u. Scilla maritima 1164.

Agarbereitung 164. Mikroskopische Plattenzählung 165. Die thermophilen Bakterien 165. Chem. Wirkg. d. Elektrolyse auf toxische und immunisierende Bakteriensubstanzen 166. Baktericide Wirkung des Argentumcaseïns 166. Bakteriolog. Wasserunters. 167. Pathogene Bakterien im Münchener Kanalw. 167. Enzyme von Schizo-Saccharomyces 168. Spaltpilzarten auf Nervenextrakt-Nährböden 168. Baumstämme als Bakterienfilter 168. Spirillum desulfuricans 169. Nachw. v. Tuberkelbacillen im Sputum 169. Diphtheriebacillus 170. Indolrk. in Diphtheribouillonkulturen 170. Lebensdauer der Cholera- u. Milzbrandbacillen in Aquarien 171. Verh. der Cholerabacillen in roher Milch 171. Einwanderung v. Choleravibrionen ins Hühnerei 171. Diphtheriebacillen 171. Choleravibrio 172. Verh. der Choleravibrionen im Hühnerei 172. Virulenz d. Cholerabacillen 173. Kultivierung von Crenothrix polyspora 173. Aspergillus Oryzae 173. Bacillus mesentericus 173. Vibrionen- u. Spirillenflora der Düngerjauche 174. Margarine u. Margarineprodukte 174. Nachw. v. Tuberkelbacillen in d. Milch 175. Faule Kalkeier 314. Bakteriolog. Unterss. von Zwischendeckenfüllungen 372. 540. Tuberkel- u. Rotzbacillus 539. Nitritbildung der Bakterien 539. Zucker in Kulturmedien für Bakterien 540. Nosophen 541. Nitratzerstörende Bakterien 571. Neuer Bakterienfarbstoff 573. Mikrococcus Sornthalii 607. Erzeugung von strömenden Formaldehyddämpfen für Desinfektionszwecke 607. Die peptonisierenden Bakterien d. Kuhmilch 608. Zus. v. Bac. Tuberculosis und Bac. Mallei 609. Färbung d. Bakterien 652. Nitrifikation 872. Persistenz d. Choleravibrionen im W. 873. Bakterien d. Thermalquellen 873. Tuberkelbacillen 874. Nachw. d. Bacillus coli communis im W. 874 Hefe und Schimmelpilze an d. Trauben 875. Käse und Butter als mögliche Verbreiter von Typhus u. Cholera 875. Förderung der Pilzsporenkeimung durch Kälte 876. Fluoreszierende Bakterien 876. Sakébrauerei u. Pilzverzuckerung 876. Konservierungsmittel des frischen Fleisches 877. Sakébereitung 877. Unters. von Fleisch 878. Anaërobe Bakterien 935. Diagnose d. Mikroorganismen 936. Filtration von Bakterien enthaltenden Fll. 937. Tyrothrixarten 1050. Stoffwechsel der Mikroben 1164. Darst. eines Toxins in Diphtheriekulturen 1165.

VII. Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Filtration v. Seew. durch Holzstämme 56. Desinfektionsapp. zum Vernichten von Kadavern 499. Enteisenung d. Brunnenwassers 900. Wasserdampfabgabe der Haut 56. Verunreinigung u. Reinigung d. Flüsse nach Unters. des Wassers der Oker 57. Verwertung des städtischen Abfalls 57. Strahlende Wärme irdischer Lichtquellen in hygienischer Hinsicht 58. Strahlende Wärme irdischer Lichtquellen 235. 315. 317. Prinzip d. Selbstdesinfektion 237. Edinger'sche Rhodanate 238. Zerstörung v. Gerüchen mit Hilfe d. Elektrizität 318. Verunreinigung d. W. d. Pegnitz 318. Scheinbarer Eisengehalt u. Schwefelwasserstoffgehalt bei Tiefwässern 318. Beurteilung v. Farbstoffen 499. Hygienische Studien über Kupfer 541. 542. Grundw. in München 728. Pregelw. 898. Darst. keimfreien Trinkw. 898. Bakteriengehalt d. Flufsbodens in verschiedener Tiefe 899. Hygienische Bedeutung des Hausschwammes 902. Sterilisation d. Wässer durch Ozon 999. Prefsburger Brunnenwasser 1001. Gewinnung v. keimfreiem Trinkw. 1002. Wärmeleitungsvermögen der Grundstoffe unserer Kleider 1003. Dampfdesinfektion und -sterilisation v. Brunnen und Bohrlöchern 1004. Wärmeleitungsvermögen der Gewebe unserer Kleider 1004. Reinigung v. eisenhaltigem Grundw. 1166.

Sterilisierung der Milch 58. Zus. einiger Farbstoffe für Nahrungsmittel 238. Unters. der Butter 319. Aufbewahrung des Getreides 319. Westafrikanischer schwarzer Pfeffer 319. Eiersalz 319.

Unters. v. Stärkesirupen 319. Verwertung d. Milchabfälle in Molkereien 387. Butter u. Margarine 422. Australische Butter 422. Kuhmilch 468. Prüfung d. Butter 515. Ein chines. Pilzfarbstoff zum Färben der Eßwaren 469. Verschimmeln des Brotes 548. Amerikan. Schweineschmalz 544. Beschwerungsmittel d. gerösteten Kaffees 544. Konservierungsmittel für Fleisch 544. Rahmsäuerungsmethoden 573. Gehalt d. Kaffeebohnen an Fett, Zucker u. Kaffeegerbs. 573. Darst. v. Kindermilch 729. Sterilisierte Kuhmilch 731. Bouillontafeln 731. Italienische Käsebereitung 851. Fettgehalt in der Milch u. in d. daraus bereiteten Limburger Käsen 1006. Bleichromat zur Färbung v. Backwerk 1006. Zus. des Reises 1007. Fleischkonserven 1166. Gärung d. Cellulose 1166. Katschkawalj 1167.

Fälschungen in Deutschland 59. 238. 422. Würste von Fferdefleisch 59. Unterscheidung des Kunsthonigs vom Naturhonig 238. Fälschungen in Holland 239. Verfälschungen von Wurstwaren mit Konserveeiweiß 319. Fälschungen in Spanien 422. Fälschungen in Belgien 422. 574. Fälschungen in den Verein. Staaten 423. Fälschungen in d. Schweiz 423. Verfälschter Kaffee 574. Ölen d. Getreides 1167. Reisverfälschung 1167.

VIII. Medizinische Chemie.

Sphacelinsäurewrkgg. 175. Unters. des Inhaltes zweier Lymphcysten 175. Mikrochem. Farbenrkk. d. Harnsedimente 176. Befund von salpetriger Säure im frischen Harne 176. Peptonurie nach Serumbehandlung der Diphtheritis 177. Pentosurie 177. Elimination d. Magnesia bei Rachitis 177. Stoffwechselverbrauch bei Schilddrüsenfütterung 178. Alkaleszenzabnahme des Blutes im Fieber 408. Lignosulfit 409. Eigenschaften der von Cholerakranken stammenden Fll. 409. Metabolismus d. Hunde 409. Acetonurie 451. Pankreaskur 452. Wundheilung durch Jodpräparate 452. Erkrankungen der Haut 453. Nosophen 453. Jodoformin 454. Injektion von Oxysparteïn 498. Diphtherieantitoxim 574. Einfluß der Toxine 574. Kalkausscheidung bei Rachitis 574. Absorption d. Abrins 575. Nitrobenzolvergiftung 1168. Toxische Substanz aus d. Nebennieren 653. Milzbrandgift 653. Xanthinkörper im Harn d. Leukämikers 654. Ausscheidung des Caffeïns u. Theobromins im Harn 654. Kosotoxin 654. Kynurensäurebildg. im Organismus 655. Salzartige Verbb. des Caseïns 684. Vergiftung mit chlorsaurem Kali 685. Pentosurie 685. Physiologie d. Kohlehydrate 685. Spermin 686. Gerinnung 793. 794. Akute u. chronische Kupfervergiftung 793. Antimon- und Arsenvergiftung 793. Ausscheidung u. Bildg. von Ammoniak 794. Salzsäuregehalt d. Magensaftes bei Chlorose 795. Ursachen des Ausfallens d. harnsauren Verbb. 795. Einfl. v. Äther u. Chloroform auf die Nieren 795. Verh. der Harns. bei Nephritis 797. Urotropin 902. Mikroorganismen im Blute v. Scarlatinakranken 903. Fällung v. Toxalbuminen durch Nucleïns. 903. Virulenz u. Individuenzahl einer Cholerakultur 903. Spez. Bedeutung der Choleraimmunität 903. Choleraähnliche Vibrionen bei schweren Brechdurchfällen 904. Phenylhydroxylaminvergiftung 1168. Wrkg. des Analgens 1168. Impfung v. Bakterien auf die Hornhaut 1169. p-Chlorophenol als Heilmittel bei tuberkulösen Affektionen d. Kehlkopfes 1169. Empfindlichkeit d. Tiere gg. d. Toxin d. Rotzes 1169. Veränderung d. Zellen beim langsamen Tode 1170. Impfung gg. Hundswut 1170.

IX. Pharmazeutische Chemie.

Destilliertes W. 142. 239. Burseraceen-Opoponax 239. 501. Sekrete 239. 500. 1089. 1170. Kwass 240. Resorptionsgesetze für Medikamente 241. Eisen- u. Eiweißverbb. 242. Aufbewahrung von Carbols. 242. Die sogen. „künstlichen“

Mineralwässer 242. Hypnoacetin 242. Vasogen 243. Konservierende Wrkg. der Saccharinsorten 243. Liquor Ferri albuminati Dr. Gram 499. Sagapen 500. Ferrum oxydato-oxydulatum 500. Citrophen 500. Salicyls. in Radix Senegal 500. Darst. von geruch- u. geschmacklosen Stoffen aus phenolartigen Körpern 520*. Diphtherieantitoxine 797. Desinfizierende Wrkg. des Jodoforms 798. Leberthran 798. Identitätsrkk. 798. 1086. Das blasenziehende Prinzip d. Crotonöls 799. Chloroformfrage 799. Antibakterielle Wirkung der Salben 799. Darstellung einer festen Silberverbindungen, deren wässerige Lösung weder durch Eiweifs, noch durch Kochsalz gefällt wird 1023*. Einw. wasserlöslicher Salze auf die Carbonate d. alkalischen Erden 1051. Gewinnung der Kohlens. aus Dolomit 1051. Acidum hydrobromicum Fothergill 1051. Indische Fragmente 1051. Samen der Myristicaceen u. ihre Arillen 1051. Argentamin 1052. Prüfung von Plumbum aceticum 1052 Verhütung d. Zers. d. Chloroforms 1052. Antipyrindoppelsalze 1052. Jodwatte 1053. Citrophen 1053. Thyraden 1054. Aminol 1054. Ferropyrin 1054. Guajakol als lokales Anästheticum 1054. Borosal 1054. Wertbest. d. Cresolum crudum 1055. Pfeilgift Curare 1084. Additionsprodd. d. Fettkörper mit Schwefel 1088. Chemie des Rhabarbers 1088. Unterscheidung v. Antipyrin, Phenacetin und Antifebrin 1088. Mikroskopische Kenntnis des Opiums 1089. Ammoniacum 1170. Ferratine 1170. Verfälschungen u. Surrogate für Arzneimittel 1170. Inkompatibilität einiger neueren Arzneimittel 1171. Jodoformin 1171. Resorcinol 1171.

X. Agrikulturchemie.

Lüftung des Bodens in den Promenaden von Paris 373. Ackerböden aus Südindien 373. Aus Persien mitgebrachte salzhaltige Erd- und Wasserproben 686. Verh. d. wasserlöslichen Phosphors. gg. absorbierende Bestandteile des Bodens 839. Bildg. v. Ammoniak im Erdboden durch Mikroorganismen 839. Wrkg. d. Schwefelkohlenstoffs auf erschöpfte Kulturböden 839. Analyse atmosphärischer Wässer bei Catania 973.

Best. des Düngerbedürfnisses der Ackerböden u. Kulturpflanzen 373. Stickstoffverluste in faulenden organ. Stoffen 373. Anw. d. Superphosphate 374. Produktion und Verbrauch von Phosphaten 374. Düngewert des Graukalkes 687. Veränderliche Zus. der Superphosphate 840. Verteilung der Düngemittel im Boden 840. Best. d. Wirkungswertes d. Phosphate 974. Gehalt d. entleimten Knochenmehls an citratlöslicher Phosphors. 974. Neuer Stickstoffdünger 974. Taubendünger 1129. Ein Guanolager in Ungarn 1129.

Stoffbildg. u. Nährstoffverbrauch d. Zuckerrübe 374. Zus. verschiedener Sorten Beerenobst 376. Bestandteile landwirtschaftlich benutzter Samen 687. Nährstoffaufnahme der Kartoffelpflanze 688. Verwertung elementaren Stickstoffs durch den Senf 841. Düngungsverss. an Tabak 841. Tabakpflanze 841. Chem. Vorgänge in der Gerstenpflanze 1129. Wrkg. von Lehm aus dem Untergrunde 1130.

Unters. von Futtermitteln 375. Verbuttern v. Rahm 376. Knochenbrüchigkeit 688. Verfälschung v. Gerstenfuttermehl 688. Futtermittel d. Handels 689. Pflanzenchemie 841. Unterss. über Futter von Sumpfwiesen 841. Nährmehlanalyse 841. Künstliche Verdauung stickstoffhaltiger Futterstoffe durch Pepsinlsg. 842. Rapskuchen 1130. Schwarzsamige sibirische Lupine 1130.

Gröfse der Fettkügelchen in d. Kuhmilch 376. Fütterungsversuch mit Melassetorffutter bei Milchkühen 387. Fütterungsverss. mit indischen Erbsen 689. Rübenblätterfütterung 974.

XI. Mineralogische und geologische Chemie.

Mineralogische Chemie.

Allgemeines.

Mineralogie Böhmens 377. Synthese einiger Erzmineralien 179. Druck bei der Einw. des W. auf Apophyllit und Glas 938. Definition des Begriffes „Krystall" 938.

Krystallographie.

Best. d. Brechungsvermögens d. Minerale in Dünnschliffen 377. Pseudochroismus und Pseudodichroismus 377. Messung von Axenbildern mit d. Mikroskop 377. Kontaktmetamorphismus 454. Mineralog. Mitteilungen 454. Geometrische Eigenschaften homogener starrer Strukturen 609. Das parallel polarisierte Licht bei der Unters. d. Einschlufsmineralien 610. Rationalität einer dreizähligen Symmetrieaxe 610. Grundgesetz der Krystallographie 610. Krystallographische Untersuchungen 655. Hauptsatz d. Symmetrie 655. Kantensymbole im hexagonalen System 656. Eine krystallochemische Theorie der Silikate 656. Krystallformen des Kalkspates 656. Löslichkeit der Mischkrystalle einiger isomerer Salzpaare 657. Theorie der Krystallstruktur 800. Bemerkung zum Beitrag von Ben Saude zur optischen Anomalie regul. Kryst. 501. Optische Anomalien regularer Krystalle 501. Korrosionserscheinungen an einem doppelbrechenden Alaun 501. App. zum Schneiden, Schleifen und Polieren genau orientierter Krystallplatten und Prismen 938. Universaltischchen 938. Homogene Strukturen und regelmäfsige Punktsysteme 939. Beleuchtung u. Best. der Feldspäte in den Dünnschliffen 939. Homogenität und Wachstumsgeschwindigkeit der Kalkspatkrystalle 939. Die zu d. optischen Axen normalen Schnitte der Plagioklase 939. Symmetriezentrum 939. Eisenglanz u. Fahlerz 940. Polarstellen am zweikreisigen Goniometer 940. Krystallographische Symbolik im hexagonalen Systeme 940. Bedeutung der Parameter 940. Aragonit 940. Best. d. optisch. Zeichens eines Mineralkörnchens 940.

Spezielle Mineralogie.

Spektralanalyse von Gasen, die sich aus Mineralien entwickeln 181. Gedanit, Succinit 181. Rutilvorkommnisse aus d. Umgebung Freibergs 243. Verwachsungen von Barytocalcit und Witherit 244. Prehnit u. Datolith 245. Durchsichtiger blauer Spinell v. Ceylon 245. Optische Eigenschaften d. Syngenits 245. Seltene Minerale von Igaliko 245. Neptunit 246. Elpidit 246. Phosphatlager d. Insel Malta 246. Blei- und Fahlerzgänge in der Gegend v. Weilmünster u. Runkel 247. Nickelerzvork. von Frankenstein 248. Golderzgänge von Eule in Böhmen 248. Neue Formenkombination am Quarz 377. Granat 379. Fundort für Andalusit 379. Mineralfunde v. Westeregeln 379. Neues Vorkommen uranhaltigen Materials 380. Fayalit 454. Helium, ein Bestandteil gewisser Mineral. 455. Apophyllit 455. Umwandlung von Granat 456. Monazit 456. Natronsalpeter 456. Akanthit 457. Pyrochlor 457. Mineralschätze der Vereinigten Staaten 458. Spodiosit 458. Lamprostibian etc. 458. Sodalit 459. Cordierit 459. Monazitsand 501. Leadhillitpseudomorphosen 610. Calaverit 611. Mineralog. Notizen 611. Mikrochem. Unters. einiger Minerale 612. Staurolith 613. Rumänit 613. Willemit 614. Argyrodit 614. Herderit 614. Cerussit 614. Enargit 614. Chondrodit, Humit und Klinohumit 614. Allanit und Turmalin 614. Chalkosin 614. Magnetostibian 614. Phosgenit 614. Anatas 614. Hemimorphe Wulfenitkrystalle 615. Topas 615. Neuer Mineralfund aus Grönland 615. Grahamit in Texas 657. Wavellit von Florida 658. Notizen aus d. chem. Laboratorium der Universität Virginia 658. Mineralog. Notizen 658. Gay-Lussit-Varietät 658. Andorit, ein neues, ungarisches Silbererz 659. Freigoldfund aus d. Umgebung v. Brad 659. Mineralog. Mitteilungen 659. Künstl. Krystalle von Zinkoxyd 660. Optische Beobachtungen am Topas 732. Andalusit vom Pitzthale 732. Greenockit, Wurtzit u. Smithonit 732. Kupferkies v. d. Grube Victoria 732. Neues Zinnmineral aus d. Black-Hills 732. Funde bei Arnstadt 732. Mineralog. Notizen 733. Chilenische Mineralien 733. Gediegener Schwefel 800. Künstliche Darst. von Spinell und Korund 800. Schneebergit 800. 975. Pyrogener Korund 801. Analcim 801. Quarz 801. Beryll vom Montblanc 940. Braunit und Hausmannit 941. Gewundene Bergkrystalle 941. Anorthoklas u. Nosean 941. Zwillingslamellierung am Schwerspat 941. Kentrolith 942. Hiphonit 942. Noritporphyrit 943. Diabas vom Ottfjäll 943. Friedelit 943. Schwe-

discher Kugelgranit 943. Vork. v. Cu in West-Idaho 944. Erzlagerstätten in Norrbotten 944. Schwarzer Diamant aus Brasilien 944. Norwegische thorium- u. yttriumhaltige Mineralien 944. Kieslagerstätten vom Typus Röros, Vigsnäs, Sulitelma u. Rammelsberg 974. Justierung der Nicol'schen Prismen 975. Calcit 975. Mineralbildgg. auf Antimonit 975. Fundorte des Nephrits im Kuenlün 976. Titanit 976. Brookit 976. Ramjejew'sche Goldlagerstätte im Orskischen Kreise 976. Primäre Platinlagerstätte im westlichen Ural 976. Primäre Lagerstätte des Platins im Ural 976. Erzlagerstätten im Nagolnyigebirge 976. Germanium in der niobium- und tantalhaltigen Mineralien 977. Krystallform des Chlornatriums 977. Datolith vom Lake Superior 977. Krystallstruktur des Anatas 978. Vesuvian 978. Sylvin v. Stafsfurt 980. Cölestin v. Giershagen 980. Thallium u. Molybdän 981. Mineralogische Notizen 981. 982. Nickelerzvorkommen 982. Steierische Graphite 983. Markasit als Begleiter des Succinits 983. Salze von Kalusz und Aussee 983. Zus. d. Pyrope 983. Der ägyptische Smaragd 984. Bernstein 984. Jadeït 984. Nephrit 984. Zus. des Meteoreisens von Werchne Udinsk 1008. Ursprung des Schwefels in Sicilien 1008. Quarz- und Zirkonkrystalle im Meteoreisen 1008. Eisenhaltige Opale im Siebengebirge 1009. Silikate im Meteoreisen von Netschaëvo 1009. Pseudomalachit 1009. Sublimierte Mineralien vom Krufter Ofen 1009. Berylle 1010. Kupferglanzzwilling 1009. Antimonnickel v. St. Andreasberg 1009. Pseudomorphe Umwandlung des Arsenoliths in Realgar 1010. Anglesit 1010. Pseudomorphosen von Vesuvian nach Epidot 1010. Pseudomorphose v. Brauneisen nach Markasit 1010. Pseudomorphosen von Klinochlor nach Epidot 1011. Senarmontit 1011. Descloizit 1011. Pseudomorphosen v. Magneteisen nach Perowskit 1011. Pseudomorphosen von Ilmenit nach Perowskit 1011. Natrolith 1012. Färbung des blauen Steinsalzes 1012. Kalkspat 1012. Phosphoreisensinter 1012. Heulandit und Smithsonit 1013. Graphit aus einem Pegmatit 1013. Einige Varietäten des Graphits 1014. Smaragd 1172. Beobachtungen am Zinnstein 1172. Milosin, Alexandrolit und Avalit 1173. Lithiophylit und Triphylit 1173. Retzian 1173. Konst. d. Lithionglimmers 1174. Zus. der Humitgruppe 1174. Mikrochem. Analyse gesteinsbildender Mineralien 1175. Ursprung d. Moosgoldes 1176. Mineralien 1177.

Geologische Chemie.

Gesteine.

Goldseifen d. rechten Amurufers 249. Entstehung der Gesteine und Mineralagerstätten der östlichen Zentralalpen 249. Marmorlager von Auerbach 250. Geologie des Ossola-Thales 380. Brunnen in d. granitischen Gesteinen Schwedens 380. Dolomitbildung 380. Lherzolith 380. 975. Aluminium- und Kaliumphosphatlager in Algier 459. Basische Eruptivgesteine 460. Lava pahoehoe 616. Mineralog.-geolog. Kenntnis des siebenbürgischen Beckens 660. Geologie der Zinnminen Dakotas 733. Die Phosphate von Algier 944. Geolog. Beschaffenheit d. Sulikelmagebietes 1014. Geologie d. Carmelo-Bay 1015. Phonolithfelsen von Montana 1177.

Organogene.

Vanadin in den Kohlen von Yanli in Peru 945. Elementare Zus. der Erdöle 1015. Neue Varietät des Bergwachses 1015.

Wässer.

Mineralquellen Vorarlbergs 381. Tiefseeforschungen 502. Mineralwässer von Vichy 734. Mineralw. von Montbarry 1015. Ammoniakhaltige Mineralwässer 1177.

Luft und Gase.

Gas einer Quelle in Perchtolsdorf 660.

Meteorite.

Meteorite 460. 1016. Zwei neue Meteorite 801.

XII. Analytische Chemie.

Allgemeines.

Indirekte Analyse 59. Thermometrische Analyse 182. Qualitative Analyse von einer Lsg. v. Sulfiden, Polysulfiden etc. 575. Best. d. spez. Gew. in geronnener Milch 616. Ausschluſs d. Schwefelammoniums in der analytischen Chemie 802.

Apparate.

Cremometer 60. Viskosimetrische Butterunters. 182. Ureometer 410. Abmessen kleiner Quecksilbermengen 411. Bürette 461. Butterrefraktometer 461. Zähflüssigkeit von Gummi- u. Tragantlsgg. 504. App. zur Best. des A. in Bier 575. Pipette für Handels- und Fabrikslaboratorien 843. Ein neues Azotometer 907. Alkalimeter, Patent J. Weyrostek 945.

Reagenzien.

Thioessigs. 60. 182. 183. 504.

Spektralanalyse.

Spektren des Hg 461.
Absorptionsspektrum d. flüssigen Luft 462. Helium 462. Spektrum d. Heliums 462. Direkte Spektralanalyse der Mineralien 462. 1055. Quantitative Spektralanalyse 904. Spektrum des Argons 1027. Mutterkornfarbstoffe 1055.

Elementaranalyse.

Absorptionsapp. 60. Elementaranalyse auf elektrothermischem Wege 183.

Bodenanalyse.

Best. von Calcium- u. Magnesiumcarbonat im Boden 1131.

Wasseranalyse.

Wasserunters. 463.

Elektrolyse.

Vorläufige Mitteilung 183. Analyse durch Elektrolyse in milchsaurer Lösung 411. Zur quantitativen Analyse durch Elektrolyse 504. Bemerkung zum Vortrag von Joris 504. Elektrolytische Trennungen 616. Elektrolyt. Best. von Ruthenium 617. Elektrolyt. Best. d. Halogene 689. 1131. Elektrolyt. Methoden in d. analytischen Praxis 690. 802. 904.

Mafsanalyse.

Titrierte Säurelsgg. 411. Titerstellung v. Säurelsgg. 411. Phosphorsäurebest. 504. Zers. von H_2O_2 durch Silberoxyd 545. Titrierung mit Kalkw. 660. Kaliumtetroxalat als Urtitersubstanz f. Laugen 691.

Mikroskopische Analyse.

Unters. v. Harnsedimenten 60. Darst. u. Gebrauch v. Carminborat 691.

Analyse organischer Verbindungen.

Metalloide.

Best. des W. in käuflichem Ammoniumsulfat 412. Best. d. Schwefels im Eisen 61. Selen im Meteoreisen 61. Best. d. Schwefels im Petroleum 61. Schwefelbest. im Harn 184. Best. v. schwefliger Säure u. Schwefels. in d. Verbrennungsprodd. des Leuchtgases 320. Schwefelbest. in gerösteten Kupfererzen 412. Best. der selenigen Säure durch Kaliumpermanganat 412. 576. Bestimmung v. Sulfaten, Sulfiten u. Thiosulfaten nebeneinander 463. Best. von S u. Cl mittels Natriumsuperoxyd 505. Qualitativer Nachw. v. SO_2 neben CO_2 u. H_2SO_4 545. Best. d. Schwefels in Pyriten 1055. Best. v. Schwefel im Kupfer 1055. Best. d. SO_2 in Carbolpulvern 1131.
Nachw. v. Chlor, Brom und Jod in organ. Verbb. 184. Best. der Halogene 412. Best. d. Halogene in gemischten Silbersalzen 413. 576. Nachw. und Best. des chlorsauren Kalks im Chlorkalk 691. Best. der Perchlorate 905.
Best. d. Jods in organ. Körpern 250.
Nachw. v. Fluor im Wein 251. Best. des Fluors 413. Nachw. v. Fluor im Biere 906.
Best. des organ. Stickstoffs 184. Best. d. N 185. 576. Best. des Nitratstickstoffs neben dem organ. Stickstoff 251. Best. des Stickstoffs in Düngemitteln 321.
Pelouze's Prozefs 413. Best. des Argons 945. 1056. Drei neue Reagenzien für Nitrite 946. Best. des Stickstoffs 1056. Best. des N in Aminen 1131.
Ammoniummanganophosphat 62. Best. d. Phosphors. 62. Best. des Phosphors in Eisen und Eisenerzen 252. Best. kleiner Mengen von Phosphors. 321. Best. der löslichen Posphors. in d. Thomasschlacke 414. Best. der citratlösl. Phosphorsäure 661. Phosphorsäurebest. 908. Phosphorsäurebest. im Wein 946.
Best. v. As in Eisenerzen 252. Trennung des Arsens von anderen Elementen 253. Best. kleiner Mengen As 414. Bettendorf'sches Reagens 661. Arsenige Säure und Kaliumpermanganat 692. Nachw. des Arsens bei Ggw. organ. Stoffe 947. Arsenprobe d. Arzneibuches 947. Nachw. von As in Legierungen 1132.
Best. des Antimons 321.
Quantitative Blausäurebest. in den offizinellen Wässern 185. 842. Best. von CO_2 577. Kohlenstoffbest. in Eisen 803.
Best. des Cyans 185. Best. von Cyaniden 1132.
Borsäurebestimmung 505. Borsäurebest. durch Titrieren 803. Nachw. der Bors.

842. Best. der Bors. 1056. Best. des Bors 1057.
Trennung der löslichen SiO_2 v. d. quarzartigen 662. 1132. Trennung d. Quarzes von anderen Modifikationen der Kiesels. 947.
Neue Reagenzien d. Wasserstoffsuperoxyds 734. Verh. des Wasserstoffsuperoxyds u. d. salpetrigen Säure 734.

Metalle.

Quantitative Metalltrennungen 254. Metalltrennungen in einem Chlorwasserstoffstrome 414. Metalltrennungen 546.
Best. des Kali 63. Maßanalytische Best. von Chloroplatinaten 186. Best. von Alkalisalzen 255. Nachweis v. Kaliumcyanat im Cyankali 415.
Best. des Ammoniaks neben Nicotin im Tabak 692.
Best. der Kalksalze mittels Seifenlsg. 186. Trennung des CaO vom BaO und SrO 255. Mörtelanalyse 255. Best. d. Kalkes im W. 617.
Nachw. und Best. v. Bariumsulfat 844.
Best. d. Al in Phosphaten 415. Nachw. v. Alaun im Weine 415.
Chrombest. in Chromerzen u. Ferrochrom 735. Nachw. der Chromate u. Arsenite 1057.
Prüfung von Stahl u. Gußeisen durch d. chem. Analyse 63. Trennung von Cr vom Fe 186. Qualitative Trennung d. Metalle der Eisengruppe 322. Trennung des Eisens vom Beryllium 844. Vereinbarung einheitlicher analytischer Untersuchungsmethoden 1057. Vereinheitlichung der chem.-analytischen Untersuchungsmethoden des Eisens 1057.
Maßanalytische Best. von Zn 63. 947. Techn. Zinkbest. 736.
Nachweis von Kobalt 662.
Maßanalytische Best. des Ni 617.
Best. des Urans in Phosphors. 693.
Aus der analytischen Praxis 255. Analyse des Bleiglanzes 256. Best. d. Bleies 416. Verbesserung bei Bleianalysen 547. Bleiglanzanalyse 576.
Metalltrennungen in alkalischer Lsg. durch Wasserstoffsuperoxyd 64. Best. des Sublimatgehalts in Sublimatpapier 662. Trennung d. Quecksilbers von den Metallen der Arsen- und Kupfergruppe 693.
Nachw. von Quecksilber im Harn 737. Best. kleiner Mengen Quecksilber 803.
Die Jodidprobe für Kupfer 64. Methoden d. Best. d. Cu 417. Kupferproben am Obernsee 417. Gewichtsanalytische Zuckerbest. 618. Best. d. Kupfers durch Fällen mit Natriumhyposulfit 735.
Trennung d. Wismuts und Bleies 906.
Qualitative Trennung von Cu und Cd 64. 506.
Best. d. Molybdäns 737. Maßanalytische Best. von Molybdäntrioxyd 738.
Warnung gegen den Gebrauch von fluorhaltigem H_2O_2 bei der Best. d. Ti 844.
Analyse von Weißblech 418.
Goldinquartationsproben 256. Gold und Silber in Kupfer 576. Trennung d. Au u. Ag von Eisen und Stahl 663.

Analyse organischer Verbindungen.

Allgemeines.

Best. d. Trockensubstanz im Torf 804. Aus d. analytischen Praxis 844. Wasserbest. in Rohzuckern 948. Behandlung d. Rückstände bei d. Analyse v. Blut, Milch etc. 1132.

Reagenzien.

Nylander's Reagens 844.

Reaktionen.

Nachw. v. Sesamöl im Olivenöl 187. Die Pettenkofer'sche Rk. bei d. Unters. d Galle 740. Thalleïochinoreaktion 844

Prüfung auf Reinheit.

Wertbeurteilung d. Saccharinsorten 187. Analyse d. Ungar-Süßsweine 187. Best. d. Hydrastins und Berberins 188. Jodzahl von Leinöl u. Leinölfirnis 463. Prüfung von Dynamitglycerin 663. Neue Rk. auf Gurjunbalsam 694. Prüfung d. Copaivabalsams auf Colophonium 694. Bericht über d. Thätigkeit d. Milchwirtschaftlichen Instituts zu Proskau 739. Prüfung von Schweineschmalz auf Verunreinigungen 845. Prüfung d. Schweineschmalzes 845. Chininprüfung 1058.

Nachweis.

Nachw. v. Rheum im Harne 65. Formaldehyd 65. Nachw. v. Weins. durch Resorcin 256. Nachw. v. Formaldehyd 257. Fehlerquelle bei d. Unters. d. Harnes auf Traubenzucker 322. Nachw. des Martiusgelbs in Teigwaren 418. Citronensäurerk. 418. Nachw. v. Salicyls. im Wein 418. Nachw. v. Formalin 463. Prüfung von Aceton 464. Butterfett u. Nachw. v. Verfälschungen d. Butter 618. Nachw. unverseifbarer Öle in fetten Ölen 620. Nachweis v. Ricinusöl im Perubalsam 620. Rk. d. Saccharose 663. Nachw. d. Paraffins im Olivenöl 664. Nachw. d. Colophoniums im Guajacharz u. in Tolubalsam 694. Nachw. v. fetten

Öl im Copaivabalsam 694. Reduktionserscheinungen nicht diabetischer Harne gegenüber alkalischer Wismuttartratlsg. 694. Nachw. d. Milchs. im Mageninhalt 845. Cytisin 846. Nachw. v. Urobilin im Harne 846. Nachw. v. Mutterkorn in Mehl u. Brot 908. Entdeckung von freier Salicyls. in Salol 948. Wender's Zuckerprobe 949. Nachw. v. Morphin 949. Nachw. v. Aloë in Gemischen 1059. Kritische Lösungstemperaturen 1059. Denaturierte Alkohole 1059. Neue Farbenrk. für Chlorate 1133.

Quantitative Bestimmungen.

Unters. d. Medizinal Ungarweine 65. Invertzuckerbest. 66. Best. von Dextrose 66. Pentosen- u. Pentosanbest. 67. Best. d. Glycerins 188. Best. v. Morphium im Opium 257. Best. v. Fetten u. Albumin in d. kondensierten Milch 258. Best. d. Glucose 258. Best. d. Maltose 258. Best. des Traubenzuckers 322. Best. d. Stärke 322. Best. d. Ameisens. 418. 419. Analyse d. Fettkörper 419. Fettbestimmung mit dem Kolibributyrometer 419. Best. d. Glycerins u. Mannits im Wein 420. Best. d. Verunreinigungen mit Branntwein 420. Best. d. Gerbstoffs im Wein 420. Unters. von Schweinefett 423. Nachw. u. Best. von Kohlehydraten in der Milch 465. Englische Käse 466. Indigotinbestimmung 506. Unters. d. Wollfetts 549. 621. Tannin 577. Best. des Sandes im Mehl 577. Bestimmung von Fett in tierischen Organen 578. Surrogatfarben für Nahrungsmittel 578. Teerfarbstoffe im Wein 578. Gerbstoffe 578. Caseïnbestimmung in der Kuhmilch 578. Chinesischer Talg 620. Analyse v. Schweineschmalz 621. Untersuchungsmethoden d. Milch 621. Best. v. Acetylzahlen in Schweinefett, Baumwollsamenöl u. Talg 623. Unters. der ätherischen Öle 624. Kaffeefett 624. Laktobutyrometer 663. Best. d. Alkohole u. d. flüchtigen Säuren 664. Bestimmung von Wachskompositionen 664. Gasvolumetrische Best d. Glycerins 695. Verhalten der Zuckerarten gegen alk. Cu-Lsg. 665. Rolff'sche Butteruntersuchungsmethode 694. Butteranalyse 740. Best. des Invertzuckers 740. Anilin zur maßanalytischen Gehaltsbest. v. Formaldehyd 804. Viskosimetrische Prüfung d. Butter auf fremde Fette 847. Best. der flüchtigen Fettss. 847. 949. Best. d. Glycerins im Weine etc. 848. Fettunterss. mit d. Refraktometer 848. Best. d. Cellulose 908. Margarinefabrikation u. Nachw. ders. in Butter 909. Best. d. Zuckerarten durch Kupferkaliumcarbonat 950. Best. der Maltose 950. Harnstoffbest. 951. Densimetrische Best. d. Traubenzuckers im Harne 952. Best. v. Aldehyd im Weingeist 1060. Neue cyanimetrische Methode 1060. Unters. des Blutes auf Kohlenoxyd 1060. Best. v. Tannin durch Metalloxyde 1090. Best. d. Alkaloide 1090. Erkennung u. Best. eines Zusatzes von Neutralisationsmitteln im Bier 1090. Best. des Harnstoffs 1090. Geeignetste Wägungsform des Kupferoxyduls 1091. Chlorjodadditionsmethode 1092. Unters. der Pflanzenöle u. d. Butter 1092. Butterunters. 1093. Beurteilung verdorbenen Butterfettes 1093. Jodaddition v. Schmalz 1094. Best. des Senföles 1133. Best. d. Gerbstoffs im Wein 1133.

Gerichtliche Analyse.

Nachw. v. Blutflecken 258. 323. Gerichtliche Milchuntersuchung 464. Colchicinartiges Ptomaïn 464. Isolierung und Trennung von Alkaloiden 506. Gerichtlich-chem. Praxis 625. Häminprobe 909. Forensische Strychninunters. 1094. Best. des Phosphors 1095. Forensischer Nachw. einiger neuer Arzneistoffe 1095. Beiträge zur gerichtlichen Chemie 1134.

Technische Analyse.

Unters. d. Lederfette 189. 190.
Trennung v. Steinkohlenteer- u. Petroleum-Kohlenwasserstoffen 190. Analyse von Schmalz 258. Kohlenunters. 259. Best. des Öls in Leinsamenkuchen 259. Nachw. von Pferdefleisch 323. Schleudern bei Milchfettbestimmungsmethoden 419. Fettbest. mit Kolibributyrometer 419. Analysen von Stallproben 421. Guano von Sardinien 421. Bestimmung von freier H_2SO_4 im Leder 421. Formalin als Milch-Präservativ 464. Konservierung von Milchproben durch Formalin 464. Schleudern bei Milchfettbestimmung 465. Fettbestimmung 465. Nachw. v. Baumwollsamenöl in Schweineschmalz 466. Prüfung von Ölen 466. Klärung von Zuckerlsgg. zur Polarisation 467. Prüfung d. Öle 467. Analyse der Fleischextrakte 508. Zus. u. Beurteilung d. einzelnen Mahlprodd .d. Weizens 625. Untersuchungsmethoden d. Kunstdüngemittel 695. Analysen alizaringefärbter Baumwollstoffe 740. Empyreumas im Liquor Amonii caustici 804. Analyse d. Fleischextrakte und Fleischpeptone 848. Best. d. W. im Wein 849. Chemische Unters. von Fleischwaren 948. Wollfettanalyse 948. 1096. Petroleumprüfung 1095. 1096. Wollfettunterss. 1096. Cor-

pus delicti bei Handschrifteufälschung 1097. Schmierölunterss. 1097. Untersuchungsmethoden in der Petroleumindustrie 1097. Eisenanstriche 1134. Beschlüsse, betreffend Unters. und Beurteilung d. Speisefette und Öle 1135. Beschlüsse, betreffend Unters. und Beurteilung d. Seifen 1136.

XIII. Technische Chemie.

Allgemeines.

Wanderungen in Norwegen u. Schweden 849. Verhütung d. Selbstentzündung fl. Kohlenwasserstoffe 1023*.

Apparate.

Ausscheidung kondensierbarer Gase aus Gasgemengen 205*. Mannloch-Dichtungen 382. Wege zur Ermittelung des spez. Gew. im Saft von Mutterrüben 510. App. zum Destillieren kontinuierlich zugeführter Fll. 1024*. Betrieb von Gasmaschinen mit Acetylen 1098.

Bergbau.

Kupferlasurgruben bei Wallerfangen 67.

Elektrochemie.

Elektrolyse elektrothermisch geschmolzener Substanzen 68. Elektrolytische Niederschlagung und Verdichtung von Kupfer 701*. Elektrische Öfen zur Umwandlung des Kohlenstoffs in Graphit 850. Elektrometallurgie d. Alluminiums in Amerika 910. Hargreaves-Bird'sche elektrolytische Zelle 910.

Metalloide.

Verfahren, Sauerstoff zu organisieren 205*.
Fabrikation d. Schwefels. 260. Rauchende Schwefels. 578. Darst. von Schwefel 699*.
Best. d. Halogene in organ. Substanzen 68. Wassermesser für Salzsäurekondensationstürme 383. Plattenturm 383. Isolierung von Chlor aus Gasgemischen 744*. Krystallisierte Verbb., gebildet beim Deacon-Procefs. 850. Umwandlg. von Chlor in Salzs. 910.
Kondensation d. Salpeters. 323. Destillation d. Salpeters. 324. Darst. konzentrierter Salpeters. 1024*.
Darst. v. Cyaniden u. Ammoniak 1016.
Darst. von Phosphor 267.
Darst. von Ferrocyaniden 805*. Fabrikation von Sulfocyaniden 805*.

Alkaline, Salz.

Darst. von Cyaniden 699*. 700*. Darst. d. Alkalimetalle durch Destillation 701*.
Eindicken von Sulfitcellulose-Ablaugen 472*. Fabrikation von Ammoniaksoda 805*. Kaustisieren von Alkalicarbonaten 806*. Darst. v. Ätzalkalien und Chlorbezw. Salzs. aus Chloralkalien 1024*.
Trockene Destillation v. Melasse-Endlaugen 520*.
Darst. von Sulfiten aus Disulfiten auf trockenem Wege 205*. Darst. von Alkalithiosulfat 552*. Darst. von festem Natriumpersulfat durch Elektrolyse 552*. Fabrikation von chlors. Kalium 665. Darst. von Kaliumchlorat 806*. Verwertung von Natriumdisulfat 806*. Darst. eines Doppelsalzes von Natriumsulfit u. Natriumcarbonat 806*. Darst. von Alkalisuperoxyd, bezw. Erdalkalisuperoxyd 1024*. Darst. von Borax 1142*.
Darst. von Ammoniak 805*.
Darst. von Erdalkalisalzen d. Polybleiss. 1024.
Darst. der Doppelsulfide des Aluminiums, bezw. Magnesiums mit den Alkalien od. Erdalkalien 205*.
Behandlung von Zinkerzen 383. Extraktion von Metallen aus Oxyden u. Sulfiden 700*. Verf. u. App. zur Darst. von Bleiweifs 701*. Darst. von Bleioxyd 1061*.
Darst. von Wismutoxyjodidgallat 1061*.
Darst. silberbelegter Spiegel auf kaltem Wege 190.

Cemente, Kitte, Baumaterialien.

Cementunters. 579. Erhärten d. Cemente 911.
Dachschiefer 260.

Metallurgie.

Eisen.

Hohofengase u. Hohofenprodd. 69.
Auskleidung d. Thomaskonverter 666.

Übrige unedle.

Elektrolytische Gewinnung von Zink 702*.

Entfernen des überschüssigen Zinks von verzinkten Gegenständen 702*. Verhüttengeschwefelter Zinkerze 702*.
Aufschliefsen sauerstoffhaltiger Chrom-, Mangan-, u. Zinnerze 1061*.
Fabrikation von Bleiweifs und Ammonsalze 805. Entsilberung von Werkblei mit magnesiumhaltigem Zink 850. Elektrolytisches Zink- und Bleigewinnungsverfahren 1017.
Elektrolyt. Nickelgewinnung aus eisenhaltigem Rohgut 702*.
Reduktion von Aluminiumverbb. durch Elektrolyse auf schmelzflüssigem Wege 807*.

Edle Metalle.

Fällen von Edelmetallen aus Cyanidlsgg. 267. Extraktion von Metallen 1142*.
Fällen von Edelmetallen aus Cyanidlsgg. 267*. Cyanidprozefs 579. 625. Behandlung gerösteter Golderze mit Brom 666. Fortschritte in d. Extraktion d. Goldes 1019. 1137. Cyanid-Prozefs in Worcester 1136.

Verarbeitung der Metalle.

Emaillieren von Metallgegenständen 702*.

Zuckerfabrikation.

Zuckerverluste der Rüben während ihrer Aufbewahrung 626. Verh. der Oxals. während d. Einmietung v. Rübenblättern 1098. Geldwert der Zuckerrübenblätter 1098. Bekämpfung d. Rübenmüdigkeit durch Kalisalze 1137. Karamel-Komponenten d. Rohrzuckers 67. Einfluſs der Glucose auf d. Zuckerverluste 191. Färbung des Zuckers 260. Anw. d. Tollens'schen Formaldehyd-Lampe 324. Die Entkohlung d. Knochenkohle 324. Ursache d. Grautärbung d. Rohzuckers 666. Darst. klar bleibender Speisesirupe 667. Reinigung von Melasse 702*. Wiederbelebung gebrauchter Knochenkohle 807*. Zuckerbildg. aus Reis durch Pilze 872. 1019. Zuckerrohrsaftreinigung in Louisiana 1019. Gewinnung u. Trennung v. Rohrzucker aus unreinen Zuckerlsgg. 1020. Gewinnung u. Trennung v. Rohrzucker 1099. Milchzuckerfabrikation 1138.

Produkte der Gärung.

Branntwein.

Trennung von Methyl- und Äthylalkohol durch CCl_4 192. Erfolge d. Arbeitsweise mit nach Effront in Flufss. akklimatisierter Hefe 192. Milchsäure od. Flufssäurehefe 193. Fluorwasserstoffs. des Handels 325. Zuckerkoulcurersatz 548. Nordhäuser Kornwürze 548. Verfälschung von Absynth 696.

Bier.

Amylase 163. 696. 1099. Diasthrose 194. Laboratorien für Malzfabriken u. Malzanalyse 261. Die in der Bierwürze vorhandenen stickstoffhaltigen organ. Verbb. 325. Pentosanen im Bier 549. Vergärungsgrad d. Bieres 579. Vergärung v. Bierwürzen 580. Hefen Frohberg u. Saaz 580. Bierhefe 581. Vork. eines glykasischen Enzymes im Malze 1021. Anw. d. Formaldehyds in d. Brauerei 1021. Stickstoffhaltige Körper in Bierwürzen 1022. Erklärung d. Gärungserscheinungen 1099. Diastatische Kraft des Malzes 1100.

Wein.

Wein v. Samos 193. Best. der flüchtigen SS. im Wein 194. Alkoholgehalt der Weine 261. Die flüchtige Säure der Weine 261. Verhältnis v. Dextrose u. Lävulose im Süfsweine 262. Unterss. 1892er u. 1893er Naturmoselweine 262. Einfl. der Luft auf Traubenmost 325. 1100. Gärungsverss. mit Reinhefe 383. Einfl. eines Alaunzusatzes auf d. Zus. d. Weine 384. Durch Gefrieren konz. Apfelwein 468. Zus. der Trauben 510. Analyse von Most und Wein 511. Süfsweine 513. Weinstatistik 515. Einfl. von schwefliger Säure auf Traubenmost 627. Das Gummi d. Weine 628. Ansiedelung guter Hefen im Weinbergsboden 1138. Eigenschaften u. Anw. d. Reinhefen 1138.

Fette und Wachs.

Vork. einer schwefelhaltigen Substanz im Baumwollensamenöl 384. Schwefel in Ölen 384. Bleichverfahren in der Fettindustrie 384. 385. Glycerinfabrikation 385. Entrahmungsversuche mit Handseparator 468. Nachweis von Metallen in fetten Ölen 506. Enzym in fetten Ölen 549. Abscheidung d. im Wollfett vorkommenden Fettkörper 583*. Chlorgehalt von Adeps Lanae 629. Ankauf von Fetten und Harzprodd. 850. Einw. v. Schwefel auf ungesättigte Fettkörper 911. Industrie der Pflanzenöle 1101. Reinigung u. Entschweflung v. Mineralölen 1142.
Darst. einer Seife 206*. Ammoniak-Benzinseife 268. Darst. v. Seifen 851. Fabrikation v. Seife u. Glycerin 1104*. Darst. harter Harzseifen 1142*.
Bestandteil des Wachsöles 851.

Einw. der Mineralschmieröle auf Metalle 194. Harzgehalt und Verharzungsfähigkeit der Mineralschmieröle 629.

Färberei.

Beizmittel.

Beizen mit Zinnverbb. 206*. Eisencyanide als Beizen für basische Anilinfarben 242. Beizen d. Wolle mit Chrom 263. Beryllbeize 264.

Bleichen.

Elektrolyse v. Chlorcalciumlsgg. 581. 697.

Färben.

Genauigkeit der Färbeprobe 195. Färbeprozeis 195. Darst. blauer Farbstoffe auf d. Faser 206*. Färben von Haaren und Federn 206*. Anilinschwarz 264. Diazoverb. zum Färben 268. Färben v. Pelzwerk 423. Färbekraft der Phenole 550. Theorie des Färbens 851. Erzeugung von Azofarben in der Faser 912. Erzeugung v. Farbstoffen auf d. Faser 1061*. Erzeugung v. gelben Färbungen auf Seide 1062*. Darst. bordeauxbrauner Farbstoffe auf d. Faser 1064*. Färben und Wasserdichtmachen von Geweben 1104*. Darst. v. Zeugdruckfarben aus basischen Teerfarbstoffen 1143*.

Teerfarbstoffe.

Identifizierung eines bestimmten roten Azofarbstoffes 196. Darst. beständiger Tetrazosalze d. unterschwefligen Säure 206*. Darst. von Azofarbstoffen aus p-Amidobenzolazoamido-α-naphtalin 206*. Darst. substantiver Baumwollfarbstoffe mittels Nitro-m-phenylendiamin 207*. Darst. blauer Farbstoffe sauren Charakters aus Nitrosodialkyl-m-amidophenolen 207*. 552*. Darst. von Farbstoffen d. Rhodamingruppe mittels Chlorhydrat 207*. Darst. blauer Farbstoffe sauren Charakters aus Nitroso-m-dialkylamidophenolen 207*. Darst. von substantiven Disazofarbstoffen aus Formaldehyd mit Anilin u. Tolidin, bezw. Dianisidin 208*. Darst. von substantiven Disazofarbstoffen aus Formaldehyd mit o-Amidophenol und Tolidin, bezw. Dianisidin 208*. Darst. beizenfärbender Triphenylmethanfarbstoffe aus Aldehydo-o-oxycarbonss. 208*. Darst. von sulfonierten Farbstoffen der Gallocyaningruppe 208*. Schwarze Farbstoffe für Baumwolle 264. Erzeugung und Umwandlung v. Azofarbstoffen auf der Faser 265. Darst. von Farbstoffen d. Rosanilingruppe 268*. Darst. v. Diphenylnaphtylmethanfarbstoffsulfosäuren 268*. Darst. von Azinfarbstoffen aus phenylierten α_1-β_2-Naphtylendiaminen 269*. Darst. saurer Farbstoffe d. Rhodaminreihe 269*. Darst. v. blauen beizenfärbenden Oxazinfarbstoffen 269*. Darst. von Disazofarbstoffen für Wolle 269*. Darst. v. schwarzen Polyazofarbstoffen aus Dioxynaphtoëmonosulfos. 270. Darst. v. Azofarbstoffen aus α_1-α_4-Dioxynaphtalin-β_2-β_3-disulfos. 270*. Darst. grüner bis blauer Farbstoffsulfoss. d. Diphenyl- und Triphenylmethanreihe 270. Darst. von Farbstoffen aus Fluoresceïnchlorid 270*. Darst. eines gelben basischen Farbstoffes d. Akridinreihe 270*. Darst. einer weifsen Deckfarbe 271. Darst. rotblauer basischer Farbstoffe aus m-Amido-p-kresol 271*. Darst. v. Diphenylmethanderivv. 326. Neue Synthese von Triphenylmethanderivv. 326. Chemie des Corallins u. Fuchsins 385 Neue Farbstoffe 517. Farbstoffindustrie 1894 518. 851. Darst. eines gelben basischen Farbstoffs 583*. Überführung d. Rhodamine zweibasischer o-Carbonss. in stickstoffreichere Farbstoffe 583*. Darst. schwarzer Disazofarbstoffe aus α_1-α_4-Amidonaphtolsulfos. 583*. Darst. fuchsinroter Azofarbstoffe aus der α_1-α_4-Dioxynaphtalin-mono-, bezw. Disulfosäure S 584*. Darst. eines gemischten Disazofarbstoffes aus m-Nitrotolidin 584*. Hydroxylierung v. Anthrachinon 584*. Darst. v. beizenfärbenden Farbstoffen aus nitriertem Anthrachinon 584*. Darst. von beizenfärbenden Azofarbstoffen aus Pyrogallol 632*. Einführung v. Hydroxylgruppen in Anthrachinonderivate 632*. Darst. blauer basischer Farbstoffe d. Rosanilingruppe 632*. 855*. 856*. Darst. v. Azofarbstoffen mittels β-Resorcylsäure 670*. Darst. v. trockenem Alizarin in Stücken 670*. Darst. blauer basischer Farbstoffe 671*. 856*. 1102*. 1103*. Gelbe Farbstoffe 700*. Gewinnung v. Dextron aus den bei d. Holzstoff- und Holzcellulosefabrikation sich bildenden Sulfitlaugen 702*. Darst. v. Polyazofarbstoffen aus γ-Amidonaphtolsulfos. 703*. Darst. von primären Disazofarbstoffen aus α_1-α_4-Amidonaphtol-β_3-β_8-disulfos. 703*. Darstellung von Farbstoffen, welche gleichzeitig einen Oxazin- u. einen Diphenylmethanrest enthalten 703*. Darst. von Trisazofarbstoffen aus γ-Amidonaphtolsulfos. 703*. Darst. von schwarzen Disazofarbstoffen aus Dioxynaphtalinsulfoss. 703*. Darst. von Leukobasen d. Triphenyl-, bezw. Diphenylnaphtylmethanreihe aus Auramin 704*. Darst. von beizenfarbstoffen durch Reduktion von Dinitroanthrachryson 704*. Darst. eines beizenfärbenden Oxyanthrachinonfarb-

stoffes 704*. Darst. v. Sulfoss. aromatisch substituierter Rhodaminimide 807*. Darst. von Disazofarbstoffen aus α_1-α_4-Chlornaphtol-β_3-β_3-disulfos. 807*. Darst. v. Disazofarbstoffen aus β_1-Chlor-α_4-β_3-naphtolsulfos. 807*. Darst. von Wollfarbstoffen aus Dichlortolidin 807*. Einführung von OH-Gruppen in Anthrachinonderivv. 808*. Darst. eines Beizenfarbstoffes 808*. Darst. roter bis violetter Azinfarbstoffe 808*. Einführung v. OH-Gruppen in Anthrachinonchinolin mittels Bors. 808*. Darst. blauer beizenfärbender Farbstoffe 808*. Oxydationsprod. d. Bromalizarins 855*. Einführung v. OH-Gruppen in Anthrachinonderivv. mittels H_2SO_4 in Ggw. von Bors. 855*. Darst. v. Azinfarbstoffen 855*. Disazofarbstoffe aus Benzidin etc. und der α_1-α_4-Amidonaphtol-β_3-monosulfos. 855*. Farbstoffe aus Phtalsäurerhodaminen 856*. Darst. einer Amidosulfos. des Alizarinbordeaux 856*. Herst. wetterbeständiger Wandmalereien 856*. Darst. von Disazofarbstoffen aus α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfos. 1062*. Darst. v. Disazofarbstoffen unter Anw. von γ-Amidonaphtolsulfos. 1062*. Darst. gelber bis brauner phosphinähnlicher Farbstoffe aus substituierten Auraminen 1062*. Darst. von Monoazofarbstoffen mittels p-amidobenzylamin 1063*. Darst. grüner basischer Farbstoffe der Triphenylmethanreihe 1063*. Darst. grüner Beizenfarbstoffe 1063*. Darst. neuer blauer bis grünblauer Azofarbstoffe 1063*. Darst. beizenfärbender Farbstoffe aus α_1-α_3-Dinitronaphtalin mittels konzentr. Schwefels. und Bors. 1063*. Darst. von Wolle schwarz oder rotbraun farbenden Azofarbstoffen 1064*. Darst. v. beizenfärbenden Farbstoffen aus Nitro- und Amidoanthrachinonderivv. 1064*. Darst. v. blauen beizenfärbenden Thiazinfarbstoffen 1064*. Darst. von Indigo aus Äthylendianthranils. 1101. Darst. v. Di-β-naphtochinonoxyd und Hydraten desselben 1104*. Darst. von substantiven Baumwollfarbstoffen durch Einw. von Schwefel auf acetylierte aromatische Diamine 1104*. Darst. eines Trisazofarbstoffes aus Homologen des Diamidoazobenzols 1143*. Darst. eines roten Azofarbstoffes aus p-Amido-m-tolylbenzthiazol 1143*. Darst. eines Farbstoffes d. Indulinreihe 1143*. Darst. von Disazofarbstoffen aus α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-β_1-disulfos. 1143*. Darst. substantiver Disazofarbstoffe mittels β_1-β_4-Naphtylendiamindisulfos. 1143*. Darst. substantiver Baumwollfarbstoffe mittels Nitro-m-toluylendiamin 1144*. Darst. v. Disazofarbstoffen aus α_1-α_2-Amidonaphtol-β_2-β_4-disulfos. 1144*. Darst. primärer Disazofarbstoffe aus β_1-β_2-Dioxynaphtalin-β_3-sulfos. 1144*. Darst. v. substantiven Disazofarbstoffen aus d. Kondensationsprodd. von Formaldehyd mit Dianisidin, bezw. Anilin und Dianisidin 1144*. Darst. beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon 1183*. Darst. v. α-Amidoalizarinsulfos. 1183*. Darst. neuer brauner Azofarbstoffe aus Toluylendiaminsulfos. 1184*. Darst. eines wasserlöslichen Safraninazofarbstoffes 1184*. Darst. brauner Polyazofarbstoffe aus Bismarckbraunsulfoss. 1184*. Darst. eines braunschwarzen Küpenfarbstoffes aus Anthrachryson 1184*.

Pflanzen- und Tierfarbstoffe.

Elektrolytische Gewinnung v. natürlichen Farbstoffen 265. Indische Farbstoffe 265. Analyse v. Gelbbeerenextrakt 326.

Mineralfarben.

Darst. von Bleiweifs 268. Darst. weifser Deckfarbe 271. Darst. von gefärbtem Bleiweifs 271. Bleiweifskammer 271. Darst. v. Bleiweifs 272.

Anstrichfarben und Lacke.

Darst. einer gut deckenden Bleisulfatanstrichfarbe 272. Darst. von Ölfarben 671*. 1184*.

Photographie.

Anw. des Zinkstaubes zum Ausfällen von Edelmetallen aus photographischen Abfalllagg. 196. Elektromotorische Skala der photographischen Entwickler 196. Erforschung d. photographischen Eigenschaften d. Verbb. des Molybdäns, des Wolframs und des Chroms 197. Neues Kohleverfahren 197. Anw. v. Naphtalinderivv. als Entwickler 197. Entwickler in d. Photographie 197. Einfl. d. Gelatine auf die doppelte Zers. d. Salze 197. Das metallische Silber 265. Diazotypprozefs 549. Farbig hintermalte Photographien 550. Amerikan. Ätzprozefs 550. Photographien auf Seide 550. Empfindlichmachen v. Bromgelatineplatten durch Farbstoffe 1139. Unterschwefligsaures Natron im alkalischen Entwickler 1140. Chinin als Entwickler 1140. Entwicklungsverss. 1140. Theorie d. Heliochromie 1141.

Harze und ätherische Öle.

Vulkanisation d. Kautschuks 266. Bayöl 307. Harzölkunstfirnis 853. Kautschuk

1178. Gewinnung ätherischer Öle durch Destillation 1184*.

Faserstoffe.

Celluloseacetat 268.
Darst. wasserdichter Gewebe 1142*.
Papier 1178.

Brennmaterialien.

Beziehungen zwischen der Schmelzbarkeit u. Zus. d. Aschen v. Öl 699.
Fraktionierte Destillation, angewandt auf amerikan. Petroleum 551. Verschlechterung (?) des Leuchterdöles 667. 912. Untersuchungsmethoden in d. Petroleumindustrie 853. Reinigung d. Petroleums 1179. Tensiometer 1180. Reinigung v. Mineralölen 1180. Verschlechterung d. Leuchterdöles 1180.
Lichtentwickelung v. Acetylen u. Leuchtgas 198. Anw. d. Acetylens 326. Gasanreicherer 386. Acetylen u. Calciumcarbid 387. Verbrennungsprodukte von Gasflammen; Gasglühlichter; Carburationsfrage 469. Benzolcarburation des Leuchtgases 1181.
Leuchtöle u. Lampen 198. Verbrennungsprodd. schwefelhaltigen Leuchtgases 198. Das Leuchten des Gasglühlichtes 326. Astrolight 326. Carburieren d. Leuchtgases mit Benzol 469. Spiritusglühlicht 551. 581. Gasglühlichtoxyde 667. Leuchten v. KW-stoff-Flammen 668. Verbrennungsbedindungen v. Petroleum in Lampen 1181. Magnesiumlicht 1181.
Das Junker'sche Kalorimeter 199. Berechnung d. Heizwertes d. Steinkohle nach d. Regel v. Dulong 699.

Zünd- und Sprengstoffe.

Zündhölzer 698. Darst. von Sprengstoffen aus Salpeter u. Harzen 1104*. Unters. von Baumwolle 1182.

Leder und Gerberei.

Gerbstoffe 200.

Verschiedenes.

Wasserwerk zu Bremen 582.
Darst. v. Klebstoffen aus Hornsubstanzen 1104*.

XIV. Litteratur.

Fundamentalanschauungen d. theoretischen Chemie [201]. Elektrochem. Analyse [202]. Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik [202]. Lehrbuch d. praktischen Photographie [202]. Handbuch d. chem. Technologie [388]. Grundrifs der Elektrochemie [388]. Der angehende Apotheker [389]. Mikrochem. Analyse [389]. Jahresrundschau über die chem. Industrie [389]. Ätzmethode in der krystallographischen Forschung [390]. Explosivstoffe [471]. Elektrometallurgie [472]. Ernährung [472]. Lehrb. der organ. Chemie [551]. Konversationslexikon [631]. Kurzes Lehrbuch d. Chemie [631]. Die Chemie d. Zuckerarten [631]. Verwertung der Weinrückstände [668]. Harze [669]. Lichtempfindliche Papiere [669]. Lehrbuch d. chemischen Technologie [669]. Ausbrüche, Sekte und Südweine [669]. Kunst- u. Feinwäscherei [670]. Photochemische Studien [670]. Sekundärelemente [670]. Die explosiven Stoffe [741]. Unterss. über die Stärkekörner [741]. Chemie des Chlorophylls [741]. Jahrbuch d. Chemie [854]. Grundzüge der mathematischen Chemie [854]. Lehrbuch d. Farbenchemie [1182]. Elektrochemie [1183].

Druckfehlerberichtigung.

S. 56 Z. 5 v. u. statt: Mutall lies: Nutall.
„ 142 Z. 4 v. o. statt: Ochideen lies: Orchideen.
„ 239 Z. 8 v. u. statt: Bauer lies: Baur.
„ 294 Z. 21 v. u. statt: 95 lies: 94.
„ 441 Z. 10 v. u. nach: Walker schalte ein: u. F. J. Hambly.
„ 458 Z 21 v. o. statt: Lambrostibian lies: Lamprostibian.
„ 464 Z. 14 v. o. statt: cholchicinartiges lies: colchicinartiges.
„ 523 Z. 12 v. u. statt: Liebig's Ann. lies: Ann. Chim. Phys.
„ 552 Z. 2 v. o. statt: Citrol lies: Citral.
„ 553 Z. 24 v. u. statt: Tropfen lies: Tropfen-.
„ 634 Fig. 60 steht verkehrt.
„ 723 Formel I u. II sind zu vertauschen.
„ 833 Erste Tabelle, 3. Rubriküberschrift muſs heiſsen:
nach Ludwig-Salkowski, Gramm
„ 846 Z. 25 v. u. statt: *f* lies: *F*.
„ 1080 Z. 5 v. o. statt: Indensität lies: Identität.
„ 1080 Z. 21 v. o. statt: *A* lies: *t'*.
„ 1077 Z. 23 v. u. statt: Kupfers lies: Körpers.
„ 1090 Z. 2 v. o. statt: Ar. lies: Archiv der Pharmacie.
„ 1100 Z. 14 v. u. streiche Co-.

Abkürzungen im Texte.

A. Alkohol.
Ä. Äther.
äth. ätherisch.
alk. alkalisch.
alkoh. alkoholisch.
App. Apparat.
Bzn. Benzin.
Bzl. Benzol.
Chlf. Chloroform.
D. Spez. Gewicht.
D^{16}. Spez. Gew. bei 16°.
D^{20}_4. Spez. Gew. bei 20°, bez. auf W. von 4°.
DD. Dampfdichte.
Darst. Darstellung.
Dest. Destillation.
E. Erstarrungspunkt.
Eg. Eisessig.
Einw. Einwirkung.
Entw. Entwicklung.
F. Schmelzpunkt.
Fl. Flüssigkeit.
Ggw. Gegenwart.
gel. gelöst.
h. heifs.
k. kalt.
K. Siedepunkt.
K_{760}. Siedepunkt bei 760 mm Druck.
kl. kaum löslich.
KW-stoff Kohlenwasserstoff
konz. konzentriert.
l. löslich.
ll. leicht löslich.
Lg. Ligroin.
Lsg. Lösung.
M. Masse.
Mon. Monographie.
mkr. mikroskopisch.
Nd. Niederschlag.
PAe. Petroleumäther.
% Prozent. ‰ Promille.
%ig. prozentig. ‰ig. promillig.
Prod. Produkt.
Rk. Reaktion.
S. Säure.
—s. (am Schlufs) —säure.
schm. schmelzend, schmilzt
sd. siedend, siedet.
sll. sehr leicht löslich.
swl. sehr wenig (schwer) löslich.
unl. unlöslich.
Unters. Untersuchung.
u. Mk. unt. d. Mikroskop.
Verb. Verbindung.
Verf. Verfahren.
Vf. Verfasser.
verd. verdünnt.
W. Wasser.
w. warm.
wl. wenig (schwer) löslich.
wss. wässerig.
Zers. Zersetzung.
zers. zersetzend, zersetzt.
zl. ziemlich löslich.
zwl. ziemlich schwer löslich.
Zus. Zusammensetzung.

In den Schlufscitaten werden die Monate durch die Ziffern 1–12 bezeichnet (z. B. 24/8.). Das erste (spätere) Datum ist das Datum der Publikation, das zweite (frühere) das Datum der Arbeit (z. B. 24/11. [3/11.]; Sitzungstage von Gesellschaften oder Akademien sind mit einem * (z. B. [13/8.*]) bezeichnet.

Chemisches Central-Blatt.

1895 Band II. **Nr. 1.** **3. Juli.**

Apparate.

J. J. Postojew, *Ein automatischer Apparat zum Filtrieren von Flüssigkeiten bei höheren Temperaturen.* Dieser Apparat besteht aus einem Heifswassertrichter in der üblichen Form. Das aus dem Mantel verdampfende W. wird mittels Gummischlauches in eine Flasche übergeführt, welche sich, ebenso wie der heizende Brenner, auf einem an den Füfsen des Trichterdreifufses befestigten, drehbaren Hebel befindet,

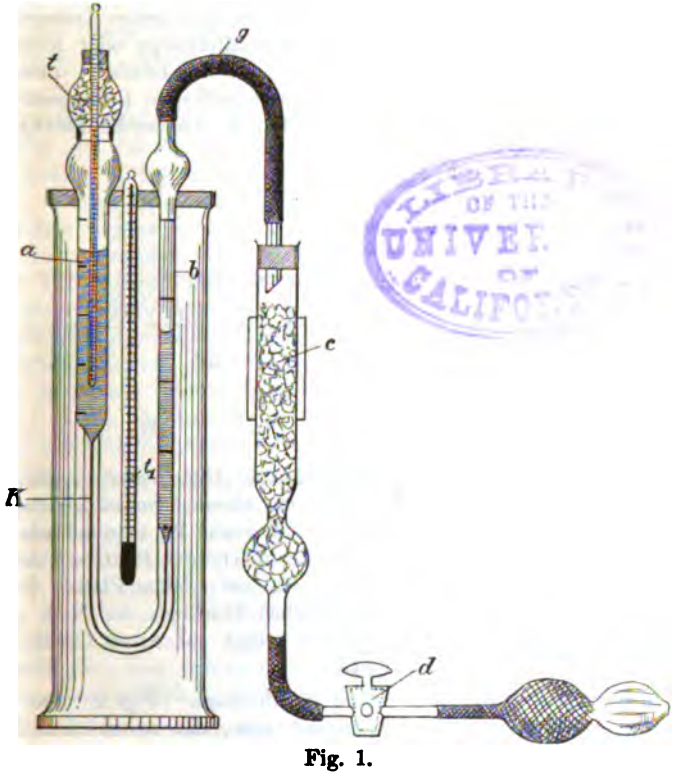


Fig. 1.

welcher durch ein Gegengewicht gehalten wird. Hat sich in der Flasche eine gewisse Menge W. kondensiert, so neigt sie sich und entfernt dabei den Brenner von der Heizfläche. Durch die nun erfolgende Abkühlung des Trichters wird das W. aus der Flasche zurückgesaugt, sie richtet sich wieder auf und bringt den Brenner in seine frühere Lage. Die Temperatur fällt beim Abkühlen um 2—3°. Der Appa-

rat kann ohne Aufsicht 24 Stunden funktionieren und dient zum Filtrieren von Harzen, Gelatine, Paraffin etc. (Wratsch **1895**. 182; Chem. Z. **19**. Rep. 109.) MEYER.

Neumann Wender, *Ein einfaches Viskosimeter.* Das weite Rohr *a* (10 ccm fassend) ist mit dem engeren Rohr *b* (2 ccm fassend) (s. Fig. 1) durch die 20 cm lange Kapillare *k* verbunden. Das Rohr *a* trägt ein aufgeschliffenes Verschlufsstück, welches mit Baumwolle gefüllt ist, und durch dessen Stopfen hindurch ein in halbe Grade geteiltes Thermometer in *a* hineinreicht. Die zu prüfende Fl. wird in *a* bis zur Marke 10 eingefüllt, wobei man zunächst das Ende der Röhre *b* verschliefst. Man setzt dann den Aufsatz mit dem Thermometer auf, hängt den Apparat in das Wasserbad und verbindet den engen Schenkel mit dem Gummischlauch *g*, welcher mit dem Chlorcalciumrohr *c* und dem Dreiweghahn *d* in Verbindung steht, an welchem ein Gummigebläse befestigt ist. Zeigen die beiden Thermometer *t* und t_1 gleiche Temperatur, so stellt man durch den Dreiweghahn die Kommunikation mit der Aufsenluft her. Die Fl. steigt dann durch die Kapillare mit einer dem Viskositätsgrade entsprechenden Geschwindigkeit in den Schenkel *b*. Man notiert dann die Sekundenzahl, welche die Fl. zum Aufsteigen zwischen zwei Teilstrichen von *b* braucht. Um den Versuch mit derselben Fl. zu wiederholen, dreht man den Hahn um 90° und drückt mittels des Gummiballes die Fl. wieder bis zum ersten Teilstrich hinunter. Die Reinigung des Apparates ist einfach. Sehr zähflüssige oder feste Fette und Wachsarten werden in Chlf. oder Bzl. gelöst und die Durchflufszeit dieser Lagg. von bestimmtem Gehalt auf die Durchflufszeit des betreffenden Lösungsmittels bei 20° bezogen. (Chem. Z. **19**. 856—57. Czernowitz. Landw. Landes-Lehranst.) MEYER.

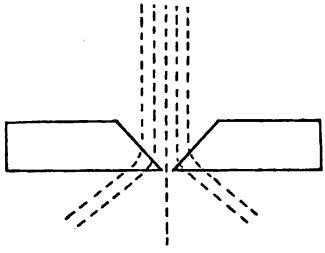


Fig. 2.

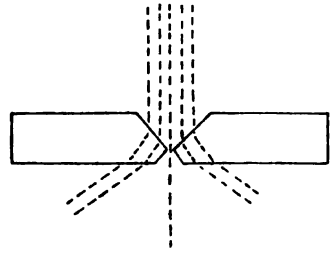


Fig. 3.

Peter T. Austen und **W. Homer Broadhurst**, *Absaugeplatten.* Zum Absaugen feuchter Ndd. stellt man sich poröse Platten aus einem Gemisch gleicher Teile von Kieselguhr u. gebranntem Gips her, die man mit etwas W. in quadratische Formen bringt, welche von Glas begrenzt sind. Die Oberfläche der Platten, welche auf Glas erstarrt waren, ist glatt u. saugt Fll. sehr schnell auf. Diese Platten finden zweckmäfsig in der qualitativen Analyse zum raschen Trocknen der Ndd. Anwendung, indem man sie mit dem Filter auf die Platten bringt. (J. Amer. Chem. Soc. **17**. 472 bis 473. Juni. Brooklyn. Polytechnic Inst.) BODLÄNDER.

William Crookes, *Der Schlitz eines Spektroskops.* Fig. 2. Der Schlitz des Spektroskops mufs aus einem Material bereitet sein, das neben dem Schlitz kein Licht hindurchläfst, sehr hart und nicht spröde ist u. zu einer vollkommen scharfen Kante geschliffen werden kann. Auch mufs das Material Säuredämpfen u. anderen Chemikalien gut widerstehen. Von Metallen erfüllte reines Kobalt diese Bedingungen am besten bis auf die Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien. Am allerbesten erwies sich aber ein Schlitz aus Quarz von der in Figur 3 angegebenen Form. Hierbei wird alles neben den Schlitz auf den Quarz fallende Licht auf die geschwärzte Rückfläche des Quarzes geworfen u. absorbiert. Bedingung der vollen Zurückhaltung

aller neben den Schlitz auffallenden Strahlen ist absolute Durchsichtigkeit des Quarzes, da bei Ggw. von Trübungen zerstreutes Licht von der Seite in das Spektroskop fällt. Die Kanten müssen ganz scharf sein und dürfen keine Lücke haben. (Chem. News **71**. 175. 11/4.) BODLÄNDER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

E. P. Perman, *Die Löslichkeiten von Gasen in Wasser unter wechselndem Druck.* Es wurde durch eine gesättigte Lösung des Gases ein schneller, mit Wasserdampf gesättigter Luftstrom gesaugt, und die in bestimmter Zeit von diesem mitgerissene Menge des Gases wurde festgestellt. Es wurde sodann eine Kurve gezogen mit den Mengen des Gases, die in der Lsg. blieben, als Koordinaten und der Dauer des Durchsaugens als Abscissen. Die Tangenten an diese Kurve ergeben die Geschwindigkeiten, mit denen das Gas bei verschiedenen Konzentrationen abgesaugt wird. Diese Geschwindigkeiten messen den Druck des Gases in der Lsg. Sind sie der Konzentration proportional, so gilt für das untersuchte Gas das Gesetz von HENRI. Das Gesetz gilt für Chlor, Brom, CO_2 und H_2S, nicht aber für NH_3, HCl und CO_2. Die Abweichungen scheinen durch Bildung von Verbb. der Gase mit W. verursacht zu sein. (Chem. News **71**. 255—56 24/5; London Chem. Soc. [2/5*.].) BODLÄNDER.

St. v. Laszczynski, *Über die Leitfähigkeit der Lösungen einiger Salze in Aceton.* Vf. ermittelte die Leitfähigkeit von KJ, LiCl, KCSN, NaCSN, NH_4CSN, $HgCl_2$, $AgNO_3$ in Aceton, K. 56°, dessen Widerstand >100 000 Ohm war, dessen Leitfähigkeit mithin vernachlässigt werden konnte. Die für verschiedene Verdünnungen ermittelten Werte zeigten, daſs die Lsgg. in Aceton weit schlechter leiten, als in W. Die Widerstände wachsen mit der Verdünnung so, daſs sich der Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit nicht bestimmen lieſs, für KJ wird auf Grund der möglichen Messungen dieser Wert μ_∞ zu 160—170, für NaCSN zu >200 angenommen. In Übereinstimmung mit der Erklärung OSTWALD's, daſs die Unterschiede der molekularen Leitfähigkeit von der inneren Reibung des Lösungsmittels abhängen, zeigt Aceton bei geringerer innerer Reibung als W. dementsprechend gröſsere Werte für μ_∞, als W. (Ztsch. Elektrotech. u. Elektrochemie **1895**. 55—57. 20/5. Elektrochem. Lab. Techn. Hochschule Charlottenburg.) SCHMITZ-DUMONT.

St. v. Laszczynski, *Elektrolyse von Salzlösungen in Aceton.* Die Lsg. von KJ wird schon durch den Strom von sechs MEIDINGER-Elementen zers.; an der Anode tritt J, an der Kathode ein Gas auf. Die Lsg. von LiCl, mit 100 Volt elektrolysiert, scheint Li an der Kathode abzuscheiden. KCSN, NaCSN, NH_4CSN geben bei 7 Volt und 0,5 Amp. bei Anwendung von Hg als Kathode das entsprechende Amalgam; bei Anwendung von Cu- oder Pt-Kathoden bildet sich auf diesen ein gelber, amorpher Körper, Gasblasen steigen an beiden Elektroden auf, und die Fl. nimmt lauchartigen Geruch an. $AgNO_3$-Lsg. scheidet das Metall an der Kathode ab. (Ztsch. Elektrotech. u. Elektrochemie **1895**. 57. 20/5. Techn. Hochsch., Charlottenburg.) SCHMITZ-D.

F. Oettel, *Über die Elektrolyse von Salzsäure ohne Membran.* Wird HCl ohne Membran elektrolysiert, so bildet sich das Chlorknallgas in einer weit unter dem theoretischen Werte bleibenden Menge, da das in der Fl. gel. Cl an der Kathode durch H wieder zu HCl wird. Durch Zusatz von NaCl, $MgCl_2$, $MgSO_4$ wird die Löslichkeit des Cl in der Fl. vermindert. Am geeignetsten wird eine konz. Lsg. von NaCl mit H_2SO_4 versetzt elektrolysiert; bei 270 A. pro 1 qm Elektrodenfläche erhält man so 70% Stromausbeute, bei 600—700 A. Stromdichte 92—98%. Ist H_2SO_4 im Überschuſs, so entweicht gegen Ende der Elektrolyse O in steigender Menge; ist

NaCl im Überschufs, so entsteht NaOCl, u. die Gasentwickelung hört in der neutral gewordenen Fl. auf. Mit abnehmendem Säuregehalt steigt die Spannung u. fällt die Stromausbeute, und zwar allmählich bis zum Punkt ganz schwach saurer Rk., dann rapid. (Ztsch. Elektrotech. u. Elektrochemie **1895**. 57—58. 20/5.) SCHMITZ-D.

Clowes u. M. E. Feilmann, *Die durch Flammen hervorgebrachten Atmosphären, in denen die Flammen verlöschen.* Die Vfl. haben früher (**94**. II. 355; **95**. I. 418) über Verss. berichtet, in denen die Zus. künstlicher Gasgemische festgestellt wurde, in denen Flammen eben erloschen. Es wurden in ferneren Verss. verschiedene Flammen in eine abgeschlossene Menge Luft gebracht, und die Zus. der Luft, nachdem die Flammen eben erstickt waren, wurde festgestellt. Während der Verbrennung befand sich die Flamme unter Atmosphärendruck. Es wurde beim Verbrennen von Gasen dafür gesorgt, dafs nach dem Erlöschen kein unverbranntes Gas in die Atmosphäre gelangen konnte. Der Luftraum war, um Absorption von Kohlensäure zu vermeiden und konstanten Druck erhalten zu können, durch Quecksilber abgesperrt. Die Versuchsergebnisse waren folgende:

Verbrannte Stoffe	Zusammensetzung der Atmosphäre, in der die Flamme erloschen war.			Prozentgehalte eines künstlichen Gemisches aus Sauerstoff und Stickstoff, in welchem eingeführte Flammen eben nicht weiter brennen konnten.	
	O_2	N_2	CO_2	O_2	N_2
Alkohol, absolut . . .	14,9	80,75	4,35	16,6	83,4
Alkohol, methylated. .	15,6	80,25	4,15	17,2	82,8
Paraffinöl	16,6	80,4	3,0	16,2	83,8
Rüböl u. Paraffinöl . .	16,4	80,5	3,1	16,4	83,6
Kerze	15,7	81,1	3,2	16,4	83,6
Wasserstoff	5,5	94,5	—	6,3	93,7
Kohlenoxyd	13,35	74,4	12,25	15,1	84,9
Methan	15,6	82,1	2,3	17,4	82,6
Leuchtgas	11,35	83,75	4,9	11,3	88,7

Äthylen gab unsichere Resultate. Die Flammen brannten zum Teil noch bei einem Sauerstoffgehalt, in dem eine eingeführte Flamme erstickt wäre. Die Vff. erklären dies durch die höhere Temperatur im ersteren Falle, bei welcher die Verbrennung mit gröfserer Energie erfolgt. (J. Soc. Chem. Ind. **14**. 345—46. 30/4. Nottingham Section. [27/3.*].) BODLÄNDER.

H. Luggin, *Über die kapillarelektrischen Erscheinungen.* Die HELMHOLTZ'sche Theorie der kapillarelektrischen Erscheinungen führt zu der Folgerung, dafs, wenn man ein geschm. Metall unter einem wasserfreien Elektrolyten zuerst positiver werden läfst als der Elektrolyt, dann immer weniger positiv und zuletzt negativer als der Elektrolyt die Kapillarspannung des Metalls infolge der wechselnden elektrostatischen Spannung in der Doppelschicht zuerst zunehmen mufs, bis Elektrolyt und Metall gleiches Potential haben, und dann abnehmen. Es müfste also ein aufsteigender u. ein absteigender Ast zu erkennen sein, wie bei den wässerigen Elektrolyten. Bei Verss. mit geschmolzenem Blei unter einem geschmolzenen Gemisch von Lithium- und Kaliumbromid zeigte sich aber, dafs die Kapillarspannung bei zunehmender Polarisation des Bleies, vom Potential des Bleies angefangen, fortwährend, aber immer langsamer zunimmt und schliefslich konstant wird, ohne dafs ein kathodischer Abfall auftritt. Ähnliches ergab sich für Quecksilber unter geschmolzenem Zinkchlorid. Bei Quecksilber unter einem geschmolzenen Gemenge von Kalium- und Natriumnitrat

fand ein Abfall der Kurve hinter dem Maximum statt, der wahrscheinlich auf Bildung von Nitrit zurückzuführen ist. — Es wurde ferner für zahlreiche gleich konz. wss. Lsgg. von Elektrolyten das Potential bestimmt, bei dem das Maximum der Kapillarkonstante eintritt. Im Anschluſs hieran diskutiert der Vf. die zur Erklärung der kapillarelektrischen Erscheinungen aufgestellten Theorien. Weder die von HELMHOLTZ aufgestellte Doppelschichtentheorie, noch eine der übrigen Hypothesen ist mit den beobachteten Erscheinungen vereinbar. (Z. Physik. Chem. **16**. 677—707. 30/4.)
BODLÄNDER.

Albert Colson, *Über das Erstarren von Lösungen bei konstanter Temperatur.* Vf. untersuchte, ob zwischen dem Molekulargewicht eines gelösten Körpers und dem Druck, welcher nötig ist, um das Lösungsmittel bei einer konstanten Temperatur zum Erstarren zu bringen, eine Beziehung besteht. Die Verss., welche mit $2^1/_2$%ig. Lsgg. von Benzoës., Essigs., Naphtalin, p-Dichlorbenzol, m-Dinitrobenzol in sorgfältig durch Krystallisation gereinigtem Bzl. unternommen wurden, ergaben, daſs eine derartige Beziehung nicht zu konstatieren ist. Bei der Betrachtung derjenigen Resultate, welche mit den Lsgg. von Dichlorbenzol, Essigs. und Naphtalin, die eine Schmelzpunktserniedrigung von ungefähr 1° ergeben, erhalten worden waren, wurde gefunden, daſs der Druck, welcher einer Erniedrigung von 1° entspricht, ungefähr derselbe ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 991—93. [6/5.*].)
HESSE.

Lewis T. Wright, *Eine Eigenschaft der nicht leuchtenden Steinkohlengasflamme.* Der Vf. hat die Trennung der Bunsenflamme in zwei Teile schon 1887 ausgeführt und ist dabei zu ähnlichen Ergebnissen gekommen, wie später TECLU (**91**. II. 609) u. SMITHELLS u. INGLE (**92**. I. 122. 729). Die innere Flamme behält ihre Stellung im Glasrohr bei verschiedenen Geschwindigkeiten des ausströmenden Gasgemisches. Die Verteilung des Sauerstoffs auf die drei Verbrennungsprodd. CO, CO_2 und W. ändert sich mit der Geschwindigkeit des Gasstromes, indem bei steigender Geschwindigkeit CO_2 zu- und CO abnimmt. (Chem. News **71**. 239. 17/5.; London Chem. Soc. [25/4.*].)
BODLÄNDER.

J. E. Trevor, *Das Gesetz der Massenwirkung.* Ohne die Annahme halbdurchlässiger Membranen leitet der Vf. das Gesetz der Massenwirkung auf thermodynamischem Wege unter Zuhilfenahme der Gasgesetze ab. (Amer. Chem. J. **17**. 372—74. Mai. Cornell University.)
BODLÄNDER.

Rudolf Knietsch, *Die kritische Temperatur als Kriterium der chemischen Reinheit.* Der Vf. hat, wie er PICTET und ALTSCHUL (**95**. I. 526) gegenüber hervorhebt, schon in seiner Unters. über die Eigenschaften des flüssigen Chlors (**90**. II. 809) darauf hingewiesen, daſs man die Bestimmung der kritischen Temperatur als bestes Kennzeichen für die Reinheit eines Stoffes benutzen könne. (Z. Physik. Chem. **16**. 731—32. 30/4. Ludwigshafen a. Rh.)
BODLÄNDER.

G. Bodländer, *Über die Löslichkeit einiger Stoffe in Gemischen von Wasser und Alkohol.* Wie schon bei Besprechung der Arbeit von HOLLEMAN u. ANTUSCH (**95**. I. 523) hervorgehoben wurde, widersprechen die Versuchsergebnisse dieser Autoren betreffend die Löslichkeit einiger Nichtelektrolyte in Gemischen von Äthylalkohol u. W. nicht des Vf. Formel $\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$ = konst., worin W und S die in 100 ccm der Lsg. enthaltenen Gramme der nicht als Lösungsmittel dienenden Fl. und des gel. Stoffes bedeuten. Bei richtiger Berechnung der Versuchsergebnisse wird durch dieselben die Regel des Vfs. bestätigt. (Z. Physik. Chem. **16**. 729—30. 30/4. Clausthal, Bergakademie.)
BODLÄNDER.

A. Bartoli, *Über die elektrische Leitfähigkeit einiger Verbindungen in der Nähe ihrer kritischen Temperatur.* Mit neuen App., welche die früher vom Vf. bemerkten Fehlerquellen ausschliefsen, stellt Vf. fest, dafs das Bzl. sowohl im flüssigen wie im gasförmigen Zustande sich wie ein Isolator verhält, dafs der Methylalkohol eine gewisse Leitfähigkeit besitzt, welche beim Übergang in den gasförmigen Zustand bei der kritischen Temperatur verschwindet, um sich bei erneuter Verflüssigung einzustellen. SO_2 zeigt im flüssigen Zustande eine scharf erkennbare Leitfähigkeit, welche über dem kritischen Punkte bei der Vergasung bis auf die letzten Spuren verschwindet. (Gaz. chim. ital. **25**. I. 205—7. 1/3. Pavia. Physikal. Univ.-Inst.) FROMM.

E. P. Perman, *Die Existenz von Hydraten und Doppelverbindungen in Lösung. Teil I.* Es wurde der Einfluſs des Gehaltes einer Ammoniaklsg. an fremden Stoffen auf den Druck des Ammoniaks in der Lsg. untersucht. Durch Auflösung von 3,9 g Chlornatrium in 50 ccm einer 9%igen Ammoniaklsg. wird der Gasdruck des Ammoniaks nicht beeinfluſst. Als 11,23 g Glaubersalz, $Na_2SO_4 + 10H_2O$ in 50 ccm des Ammoniaks gelöst wurden, wurde der Druck des Ammoniaks gleichfalls nicht geändert. Als aber 3,8 g des wasserfreien Natriumsulfats in 50 ccm der Ammoniakflüssigkeit gelöst wurden, wurde der Gasdruck erheblich vermehrt, und zwar so, dafs er dem Gasdruck einer Lsg. gleich kam, der 4,8 g W. entzogen waren. Dies spricht dafür, dafs das wasserfreie Natriumsulfat mit dem Wasser das im gelösten Zustande existierende Hydrat $Na_2SO_4 + 10H_2O$ gebildet hat, dessen W. nicht als Lösungsmittel für das NH_3 dient. Sättigt man eine wss. Lsg., die 4 g NH_3 in 50 ccm enthält, mit Chlorsilber, so wird deren Gasdruck so herabgedrückt, als wenn die Lsg. nur 2,8 g NH_3 in 50 ccm enthielte. Nach den Bestimmungen des Referenten (**92**. II. 389) enthält die gesättigte Lsg. 0,0235 Grammmoleküle; diese haben 0,7 Grammmoleküle NH_3 gebunden und damit die in der Lsg. existierende Doppelverbindung $AgCl + 3NH_3$ gegeben. (Chem. News **71**. 256. 24/5.; London Chem. Soc. [2/5.*].) BODLÄNDER.

Carey M. Lea, *Über die Farbenbeziehungen von Atomen, Ionen und Molekülen.* Teil I. Die Elemente lieſsen sich nach den Farben ihrer Ionen in weit natürlichere Gruppen teilen, als nach dem alten periodischen System. Die Farben der freien Elemente sind wenig für eine Einteilung geeignet. Die Farben der in den Salzen enthaltenen Atome sind von der elektrolytischen Dissociation nur ausnahmsweise abhängig. Dies geht u. a. aus Verss. von EWAN und von GLAN hervor, bei welchen sich zeigte, dafs eine gewisse Menge Kupfersulfat gleiche Farbenabsorption besitzt, wenn es in zwei verschieden konzentrierten Lsgg. untersucht wird, obwohl die Dissociation beim Übergang von der konz. zur verdünnteren Lsg. um das Doppelte stieg. Ordnet man die Elemente nach ihren Atomgewichten, so erhält man zuerst 18 farblose Elemente (H—Sc), darauf zwei Übergangselemente, Ti und V, d. h. solche, die farblose und gefärbte Ionen von verschiedener Wertigkeit geben. Es folgen fünf Elemente, Cr—Ni, die nur gefärbte Ionen geben, ein Übergangselement, Cu, neun farblose, Zn—Y, zwei Übergangselemente, Nb und Mo, drei farbige, Ru—Pd, ein Übergangselement, Ag (gefärbt in den Hemisalzen, Ag_2Cl etc., und in der Lsg. des Superoxyds in H_2SO_4), neun farblose, Cd—La, einem Übergangselement, Ce, drei farbige, Di, Sm, Er, zwei Übergangselemente, Ta und W, vier farbige, Os, Ir, Pt, Au und sechs Elemente einer Reihe, in denen Farbe und Farblosigkeit abwechseln, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U. Unter den Elementen mit farblosen Ionen ergeben sich ungezwungenere Zusammenfassungen zu natürlichen Gruppen als periodische Funktion des Atomgewichtes, als wenn man alle Elemente nach dem Atomgewicht ordnet. Der Vf. giebt folgende Zusammenstellung:

Wertigkeit															
I.	H	1	F	19	Cl	35,5	Br	80	J	127	—				
	Li	7	Na	23	K	39	Rb	85	Cs	132	—				
II.	—		—		Ca	40	Sr	87	Ba	137	—				
III.	—		—		Sc	45	Y	90	La	139	—				
II.	Be	9	Mg	24	Zn	65	Cd	112	Hg	200	—				
III.	B	11	Al	27	Ga	69	In	113	—		—				
IV.	C	12	Si	28	Ge	72	Sn	118	Pb	206	Th	234			
V.	N	14	P	31	As	75	Sb	122	—		—				
VI.	O	16	S	32	Se	79	Te	125	—		—				

Auch zwischen den Elementen, die immer oder bei gewissen Wertigkeiten farbige Ionen geben, zeigen sich gewisse, wenn auch minder deutliche Beziehungen zwischen Atomgewichten u. Eigenschaften. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] **49**. 357—74. Mai.) BODLÄNDER.

J. H. Pratt, *Über die Doppelhaloide von Cäsium, Rubidium, Natrium und Thallium.* Das Salz $Cs_2TlCl_5 + H_2O$ entsteht als weifser Nd. auf Zusatz von 0,25 g $TlCl_3$ zu einer Lsg. von 50 g CsCl. Das entsprechende weifse Rubidiumsalz bildet sich auf Zusatz von 1,5—25 g $TlCl_3$ zu 40 g RbCl. Durch Umkrystallisieren geht das Salz in das Salz $Rb_2TlCl_5 + H_2O$ über, welches mit dem entsprechenden Cäsiumsalz isomorph ist u. weifse, rhombische Krystalle bildet; a : b : c = 0,6762 : 1 : 0,6954 für die Cs-Verb. und 0,6792 : 1 : 0,7002 für die Rb-Verb. Ein wasserfreies Cs-Salz, Cs_2TlCl_5, von hellgrüner Farbe entsteht auf Zusatz von 5—8 g $TlCl_3$ zu einer konz. Lsg. von 100 g CsCl, u. das Hydrat bildet sich aus einer verdünnteren Lsg. Innerhalb weiter Grenzen findet die Bildung der Verb. $Cs_2Tl_2Cl_9$ statt, welches auf Zusatz von 0,5—29 g CsCl zu einer Lsg. von 40 g $TlCl_3$ entsteht und hexagonale Prismen bildet; a : c = 1 : 0,825 66. $Rb_2TlBr_5 + H_2O$ entsteht auf Zusatz von 1,5—24 g $TlBr_3$ zu einer sehr konz. Lsg. von 50 g RbBr und bildet schöne, goldgelbe, sll., quadratische Krystalle; a : c = 1 : 0,807 28. Giebt man 1—15 g $TlBr_3$ zu einer Lsg. von 50 g CsBr, so erhält man kleine, undeutliche Krystalle der Formel $Cs_2Tl_2Br_9$. Zwei reguläre Verbb. der Formeln $CsTlBr_4$ und $RbTlBr_4 + H_2O$ haben hellgelbe Farbe; das Cs-Salz entsteht aus 2—10 g CsBr und 40 g $TlBr_3$ und giebt beim Umkrystallisieren die Verb. $Cs_2Tl_2Br_9$, während das Rb-Salz unverändert umkrystallisiert werden kann und aus 3—24 g RbBr und 40 g $TlBr_3$ entsteht. Sowohl aus Lsgg., die einen grofsen Überschufs von TlJ_3, als aus solchen, die einen grofsen Überschufs an Alkalijodid enthalten, entstehen nur die Verbb. $CsTlJ_4$ und $RbTlJ_4 + 2H_2O$. Beide krystallisieren in regulären Würfeln, deren Ecken durch das Oktaeder abgestumpft sind. Die Farbe der Verbb. ist rubinrot; durch W. werden sie zers. Aus Natrium- und Lithiumchlorid konnte nur ein Typus von Doppelverbb. des Thallichlorids erhalten werden; es entstehen immer undeutliche Krystalle der Formeln $Na_2TlCl_5 + 12H_2O$ u. $Li_2TlCl_5 + 8H_2O$. Entsprechende Bromverbb. konnten nicht gewonnen werden. — Bei der Darst. der Brom- und Joddoppelsalze erwies sich ein Zusatz der freien Halogene als vorteilhaft. Es findet in dieser Reihe die schon früher gemachte Beobachtung ihre Bestätigung, dafs die Leichtigkeit der Doppelsalzbildung vom Cäsium zum Lithium und vom Jod zum Chlor zunimmt. Der Vf. glaubt, dafs aufser den besprochenen Salzen andere Doppelverbb. aus Thallihaloiden u. Alkalihaloiden nicht existenzfähig sind. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] **49**. 397—404. Mai. Sheffield. Scientific-School.) BODLÄNDER.

Ettore Molinari, *Natur und Ursache des osmotischen Druckes.* Eine ausführliche Arbeit, welche in einem kurzen Auszuge ihren Wert verlieren würde. (Gaz. chim. ital. **25**. I. 190—205. 16/2. Mailand. Lab. d. org. Chem. der Scuola Sup. d'Agr.) FROMM.

Berthelot und **Rivals**, *Neue Untersuchungen über die thermochemischen Beziehungen zwischen den Aldehyden, Alkoholen und Säuren.* Die von BERTHELOT, LOUGUININE, FORCRAND und STOHMANN ermittelten thermochemischen Beziehungen zwischen diesen drei Reihen von Verbb., welche auseinander durch Reduktion oder Oxydation gewonnen werden können, sind durch erneute Unterss. in der Reihe der Salicyls., Campholens. u. Pyromucins. vermehrt worden. — I. Salicylsäurereihe. 1. Die Bildungswärme des *Saligenins*, $C_7H_8O_2$, aus seinen Elementen wurde zu +90,1 Cal. gefunden. Die Bildungswärme ist geringer, als die des isomeren zweiatomigen Phenols, des Orcins (111,4 Cal.). Ein gleicher Unterschied besteht zwischen der Bildungswärme des Benzylalkohols (+40,8 Cal.) u. der des o-Kresols (+56,3 Cal.). Die Umwandlung einer Alkoholfunktion in die eines Phenols entspricht also einer beträchtlichen Wärmeentwicklung. — 2. Der *Salicylaldehyd*, $C_7H_6O_2$, ergab eine Bildungswärme von +59,5 Cal. Der Übergang desselben in die isomere Benzoësäure (+94,2 Cal.) entspricht also einer Wärmeentwicklung von +34,7 Cal. — 3. Die Bildungswärme der *Salicylsäure* beträgt +132,1 Cal. Beim Übergang des Alkohols in den entsprechenden Aldehyd werden also +38,4 Cal., beim Übergang des Aldehyds in die S. +72,6 Cal. entwickelt. Die Reduktion des Aldehyds in den Alkohol findet nach der Gleichung:

$$C_7H_6O_2 \text{ (flüssig)} + H_2 = C_7H_8O_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +30{,}6 \text{ Cal.}$$

statt.

II. Pyromucinsäurereihe. Diese Reihe ist interessant wegen der Beziehungen zu den Pentosen. — 1. Die Bildungswärme der *Pyromucinsäure*, $C_5H_4O_3$, wurde zu +115,7 Cal. gefunden, da nach STOHMANN die Mucinsäure, $C_6H_{10}O_8$, eine Bildungswärme von +115,6 Cal. aufweist, so ist dieses wieder ein Beispiel für die Bildungswärme der pyrogenen SS., welche meistens dieselbe Bildungswärme wie die Stammsubstanzen haben. — 2. Der Aldehyd, *Furfurol*, zeigte eine Bildungswärme von +49,7 Cal. — Vff. vergleichen noch die Bildungswärme des Furfurols mit denen der Glucose, Arabinose und dem Polymerisationsprod. des Furfurols. — Für die Bildung der S. aus dem Aldehyd wird folgende thermochemische Gleichung angegeben:

$$C_5H_4O_2 + O = C_5H_4O_3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +66{,}0 \text{ Cal.}$$

III. Campherreihe. Für die Bildung des Camphers aus dem Borneol u. die umgekehrte Rk. wird berechnet:

$$C_{10}H_{18}O + O = C_{10}H_{16}O + H_2O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +52{,}0 \text{ Cal.}$$
$$C_{10}H_{16}O + H_2 = C_{10}H_{18}O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +17{,}0 \text{ Cal.}$$

Die beiden isomeren Campholenss. zeigen die Bildungswärmen +129,1 Cal. für die kryst. und +131,7 Cal. für die flüssige Modifikation. Es finden daher für die Bildung der Campholenss. aus Campher und Borneol folgende Beziehungen statt:

$C_{10}H_{16}O + O = C_{10}H_{16}O_2$ . . . . + 48,8 Cal. (feste S.) . . . + 51,4 Cal. (flüssige S.),
$C_{10}H_{18}O + O_2 = C_{10}H_{16}O_2 + H_2O$ +100,6 Cal. (feste S.) . . . +103,4 Cal. (flüssige S.).

Für die aus dem Campher durch Hydratation bei Einw. von Alkalien entstehende Camphols. ist die Bildungsgleichung:

$$C_{10}H_{16}O + H_2O = C_{10}H_{18}O_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +5{,}5 \text{ Cal.}$$

angegeben. — In einer Tabelle werden die erhaltenen Resultate über die Bildung der Alkohole aus den Aldehyden durch Reduktion u. der SS. aus den Aldehyden durch Oxydation angegeben. Aus den Angaben werden folgende Schlüsse gezogen: 1. Die Umwandlung eines Aldehyds in einen Alkohol durch Reduktion entspricht einer Wärmeentwicklung von +13 bis +17 Cal. 2. Die Umwandlung eines Aldehyds in eine S. durch Bindung eines Atoms O entspricht einer Wärmeentwicklung von +60

bis +68 Cal. — 3. Beim Zerlegen der Oxydation eines Alkohols zu einer Säure in zwei Phasen, Oxydation zum Aldehyd und Oxydation des Aldehyds zur S. findet man, daſs bei der ersten Phase im allgemeinen die Addition eines Atoms O weniger Wärme entwickelt, als in der zweiten Phase. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1086 bis 1095. [20/5.*].) HESSE.

Paul Rivals, *Bildungswärmen des Benzoylchlorids u. Toluylchlorids.* BERTHELOT und LOUGUININE haben die Bildungswärme der Fettsäurechloride durch Zers. derselben mit W. bestimmt und fanden, daſs durch Zers. mit W. eine Wärmemenge von +22 Cal. entwickelt wird. Vf. hat diese Unterss. auf aromatische Säurechloride ausgedehnt, da diese aber durch W. zu langsam zersetzt werden, so wurden die Bestimmungen durch Verbrennen in der kalorimetrischen Bombe ausgeführt. 1. Benzoylchlorid. Es wurde für die Bildungswärme aus den Elementen gefunden:

$$C_7 + H_5 + Cl + O = C_7H_5ClO \ldots + 53{,}9 \text{ Cal.},$$

woraus sich die Zersetzungswärme des Benzoylchlorids durch W. in verd. Lsg. berechnen läſst:

$$C_7H_5ClO + H_2O + aq. = C_7H_6O_2 + HCl + aq. \ldots + 4{,}2 \text{ Cal.}$$

Für die nicht gel. Verbb. würde man die Umsetzungsgleichung:

$$C_7H_5ClO + H_2O = C_7H_6O_2 + HCl \ldots - 6{,}7 \text{ Cal.}$$

haben. Aus diesen Zahlen läſst sich das verschiedene Verhalten der aromatischen Säurechloride gegenüber den Fettsäurechloriden erklären. — Für die Bildung des Säurechlorids durch Einw. von Cl auf Benzaldehyd läſst sich berechnen:

$$C_7H_6O + Cl_2 = C_7H_5ClO + HCl \ldots + 50{,}3 \text{ Cal.}$$

Bei derselben Substitution in der Fettreihe wurde eine Wärmeentwicklung von 28,30 Cal. gefunden. — Die Zahlen wurden durch Zersetzen des Benzoylchlorids mit konz. NH_3 kontrolliert. Für die Bildung des Benzamids wurde gefunden +24,6 Cal. (berechnet +26,3 Cal.).

2. Orthotoluylchlorid. Für das o-Toluylchlorid wird die entsprechende Gleichung:

$$C_8H_7OCl + H_2O = C_8H_8O_2 + HCl \ldots - 3 \text{ Cal.}$$

angegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1117—20. [20/5.*].) HESSE.

Anorganische Chemie.

Hermann Schild, *Über Argon.* Da eine mehratomige Modifikation eines Elementes nicht als solche, sondern erst nach Spaltung in Einzelatome in Rk. tritt, so sollte das Argon, falls es mehratomiger Stickstoff ist, aus seinen Verbb. auch als Stickstoff frei werden. In dieser Richtung wird die Analyse der von BERTHELOT hergestellten Benzol-Argonverb. interessante Aufschlüsse geben. (**95**. I. 822.) Enthält das aus Cleveït erhaltene Gas Argon, so muſs man, unter der obigen Voraussetzung, aus demselben Grunde annehmen, daſs in diesem Mineral der dreiatomige Stickstoff nur molekular angelagert, nicht atomistisch gebunden ist.

Unabhängig hiervon regt Vf. dazu an, Eisencarbide nach der Methode von MOISSAN darzustellen, und auf diese Weise weitere Anhaltspunkte zur Beurteilung der Rolle des Kohlenstoffs in Eisen und Stahl zu gewinnen. (Chem. Z. **19**. 854—55. 8/5.) MEYER.

Henry Moissan, *Einwirkung von Fluor auf Argon.* Vf. hat Titan, Bor, Lithium, Uran in einer Argon-Atmosphäre auf hohe Temperaturen ohne Einw. erhitzt. Mit Fluor in einen Cylinder aus Pt zusammengebracht, reagiert Argon bei gewöhnlicher

Temperatur auch beim Durchschlagen eines elektrischen Funkens nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 966—68. [6/5.*].) v. Soden.

Victor H. Veley, *Über das Hydrat der Salpetersäure $HNO_3.7H_2O$ und Bemerkungen über Reaktionen zwischen Salpetersäure und organischen Verbindungen.* Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der HNO_3 werden bei einer Konz. von 33%, welche dem Hydrat $HNO_3.7H_2O$ entspricht, modifiziert; nämlich die elektrische Leitfähigkeit erreicht ihr Maximum zwischen 30 und 37%, die Kurve der Werte für die spezifische magnetische Rotation bildet bis zu einer Konzentration von 33% eine gerade Linie, um von da an ihre Richtung zu ändern, u. endlich werden die Metalle Ag, Hg, Cu u. Bi von verd. HNO_3 nicht aufgelöst, vorausgesetzt, daſs S. u. Metall in Bewegung gehalten werden, u. Substanzen gegenwärtig sind (H_2O_2, Kaliumchlorat), welche die Bildung von salpetriger S. verhindern, während bei Anwendung von SS. über 33% es nicht möglich ist, die Auflösung der Metalle (metallisches Silber ausgenommen) zu verhindern. — Vf. verteidigt seine Annahme, daſs viele Rkk. der organischen Chemie, welche man gewöhnlich als zwischen HNO_3 und Kohlenstoffverb. stattfindend darstellt, ihr Zustandekommen der Ggw. von salpetriger S. verdanken, mit den Beobachtungen von Behrend u. Schmitz und von Behrend u. Tryller bei der Einw. von HNO_3 auf Aceton und glaubt, daſs auch die von Denniger beobachtete Nitrierung gewisser Hydroxybenzoësss. durch Reagenzien, welche salpetrige S. liefern, über ein intermediäres Nitroderivat stattfinde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 928—31. 29/4. [1/4.] Oxford. Univ.-Lab.) Fromm.

Paul Sabatier und **J. B. Senderens**, *Über die Reduktion des Stickoxyds durch Eisen oder Zink.* Bisher nahm man an, daſs NO bei der Berührung mit Zn oder feuchtem Fe zu N_2O unter gleichzeitiger Bildung von wenig NH_3 reduziert würde. — 1. *Stickoxyd auf Wasser in Gegenwart von Zinkspänen.* In einem mit Zinkspänen und destilliertem W. angefüllten Ballon wurde NO geleitet. Das Gas vermindert sich beständig bis zu einem Minimum. In diesem Augenblicke (nach 11 Tagen) wurde das Gas untersucht. Dasselbe enthielt nur noch $^3/_{10}$ NO, der Rest bestand aus 28 Vol. N_2O, 70 Vol. N und 2 Vol. H. Nach 14 Tagen bestand das Gas aus 15% NO, der Rest war 4 Vol. N_2O, 91,5 Vol. N, 4,5 Vol. H. Nach 19 Tagen bestand das Gas nur aus 62 Vol. N und 38 Vol. H, das W. gab mit Nessler'schem Reagens eine Ammoniakrk. Die Fehlerquellen dieser Unters. bestehen darin, daſs ein Teil der N_2O sich im W. auflöst und das NH_4-haltige W. mit dem Zn etwas H bildet. — 2. *Stickoxyd über Quecksilber in Gegenwart von feuchtem Eisen.* Die Resultate waren ähnlich wie bei dem vorigen Vers. Nach 64 Tagen bestand das Gas aus 61 Vol. N_2O, 36 Vol. N und 3 Vol. H. — Die Reduktion ist immer sehr langsam. Es wurde versucht, ob die Reduktion bei der Einw. der Metalle auf eine Eisensulfatlsg., welche das NO enthielt, schneller wäre:

3. *Einwirkung des Eisens auf eine Lösung des Stickoxyds in Eisensulfat.* Die erhaltenen Resultate waren:

	N_2O	N	H
Während der ersten Stunde	68	32	0
Während der zweiten Stunde	64,4	35,6	0
Von der zweiten bis siebenten Stunde	50,8	48,5	1,7
Vom ersten bis zweiten Tage	26,9	69,3	3,8
Vom zweiten bis vierten Tage	12,1	74,6	13,3
Vom vierten bis fünften Tage	3,8	75,3	21,9
Vom fünften bis achten Tage	1,7	73,5	24,8
Nach einem Monat	0,0	63,1	36,9
Nach zwei Monaten	0,0	48,0	52,0

Die Eisenteile waren mit einem Überzug von Fe_3O_4 + aq. bedeckt. Die Rk. geht also nach der Gleichung:

$$6NO + 3Fe = N_2 + 2N_2O + Fe_3O_4$$

vor sich. NH_3 war nur in sehr geringer Menge entstanden. — 4. *Einwirkung von Zink auf eine Lösung von Stickoxyd in Eisensulfat.* Die erhaltenen Resultate sind ähnlich wie die des vorhergehenden Vers. Die Einw. des Zn ist eine energischere, wie die des Fe. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1158—61. [27/5.*].) Hesse.

W. W. Andrews, *Die Stellung des Argons im periodischen System.* Der Vf. hat die Kurven der Atomvolume, der F., der Spektrallinien in den leeren Raum zwischen Wasserstoff u. Lithium fortgesetzt u. findet, daſs Argon als Supraberyllium mit dem Atomgewicht 1,5 aufzufassen sei, und daſs die Moleküle aus 28 Atomen bestehen. (Chem. News **71**. 235. 17/5. Sackville, Canada.) Bodländer.

Edwin A. Hill, *Argon, Prout's Hypothese und das periodische Gesetz.* Das Argon kann nur seine Stelle zwischen Fluor und Natrium im periodischen System finden, nicht in der Nähe des Calciums, muſs also das Atomgewicht 20 besitzen. Die Richtigkeit des periodischen Systems sei so zweifellos dargethan, daſs alle anderen Gesetze, aus denen Folgerungen gegen eine Forderung des periodischen Systems abgeleitet werden können, von vornherein anzuzweifeln seien. Daſs das Verhältnis 1,66 der spezifischen Wärmen für die Einatomigkeit der Moleküle spreche, sei nicht richtig. Der Schluſs gelte nur dann, wenn die Moleküle bei ihren Zusammenstöſsen in direkte Berührung kämen und dadurch bei exzentrischer Gestalt in rotierende Bewegung gerieten. Diese Annahme sei aber nicht nötig; man könne auch nach dem Vorgang von Maxwell annehmen, daſs die Moleküle durch eine Repulsivkraft vor direkter Berührung geschützt seien. Das Verhältnis der spezifischen Wärmen sei beim Chlor, dessen Atome minder fest aneinander haften, als die des Sauerstoffs, kleiner, als bei letzterem Gase; bei dem noch inaktiveren Argon sind die beiden Atome des Moleküls noch enger aneinander und zeigen, da die Moleküle miteinander nicht in direkte Berührung kommen, noch geringere Neigung zur inneren Rotation. — Der Vf. glaubt, daſs die relativ groſse Löslichkeit des Argons in W. bisher unbeachtete Fehler in der Atomgewichtsbestimmung des Sauerstoffs verursacht haben könne, bei deren Berücksichtigung sich der Wert H : O genau gleich 1 : 16 ergeben würde. (Am. J. Science, Silliman [3.] **49**. 405—17. Mai.) Bodländer.

O. Hergt, *Darstellung fester Kohlensäure.* Die Darst. von fester Kohlens. läſst sich experimentell besser als mit Hilfe des bisher beliebten Tuchbeutels dadurch ausführen, daſs man die flüssige S. in der aus nebenstehender Fig. 4 ersichtlichen Weise in eine tubulierte Vorlage ausflieſsen läſst. Wenn man den Zufluſs richtig reguliert, so daſs er nicht zu stürmisch erfolgt, so sammeln sich in dem untergestellten Becherglase reichliche Mengen von Kohlensäureschnee an. (Z. Physik.-chem. Unterr. **8**. 214. Sep. v. Vf.) Arendt.

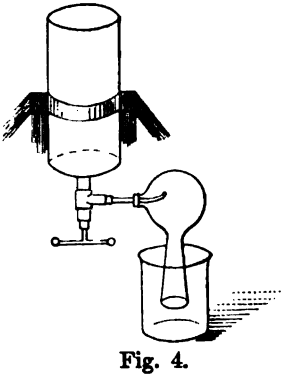


Fig. 4.

W. R. Quinan, *Einige physikal. Betrachtungen über das neue Gas Argon. Die ideale thermometrische Substanz für hohe Temperaturen.* Da Argon einatomig ist, ist es zur Füllung von Gasthermometern geeigneter als andere Gase, bei welchen die Gefahr vorliegt, daſs ihre zweiatomigen Moleküle bei höherer Temperatur der Dissociation unterliegen. (J. Amer. Chem. Soc. **17**. 477—83. Juni.) Bodländer.

Ad. Lieben, *Über Reduktion der Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur.* Zur Aufklärung der Frage, welches die ersten Kohlenstoffverbb. aus der aufgenommenen CO_2 in der Pflanze sind, u. wie dieselben entstehen, sind die angestellten Verss. zur Ermittelung der Umstände, unter denen Reduktion der CO_2 aufserhalb des Organismus stattfindet, u. welcher Art die dabei gebildeten Prodd. sind — ob an Stelle der Ameisens. auch andere Reduktionsprodd. sich bilden — von Wichtigkeit. — 1. Einw. von Na-, K-, Ba-Amalgam ($^1/_2$—3%ig) auf wss. CO_2-Lsg.; es entsteht neben kohlensauren Salzen ausschliefslich Ameisens. (ca. 80%) nach der Gleichung:

$$2Na + H_2O + 2CO_2 = NaHCO_2 + NaHCO_3.$$

Bei der Rk. spielt das Licht keine Rolle. Alkoh. CO_2-Lsg. giebt dasselbe Ergebnis. — 2. Einw. von Na-Amalgam auf wss. CO_2-Lsg. bei Ggw. von SS. (H_2SO_4, H_3PO_4); Resultat wie bei 1., die Ameisensäuremenge ist jedoch gering und nimmt mit steigendem Säurezusatz ab. — 3. Einw. von Zn, Mg, Al auf wss. CO_2-Lsg., mit oder ohne Säurezusatz, giebt aufser Spuren von HCOOH keine Reduktionsprodd., auch nicht bei Ggw. von Alkalisalzen. Dagegen bilden sich bei Einw. von Aluminiumamalgam auf wss. CO_2-Lsgg. in Ggw. von Alkalisalzen geringe Mengen Formiat. Durch platiniertes Zn in alk. oder ammoniak. Lsg. wird CO_2 auch nicht reduziert. Neutrale Na_2CO_3-Lsg. läfst sich durch H nicht reduzieren; erzeugt man hingegen in der Na_2CO_3-Lsg. durch H_2SO_4-Zusatz gleichzeitig Dicarbonat, so entstehen erhebliche Mengen Ameisens. — Vf. zieht aus seinen Verss. den Schlufs, dafs als einziges Reduktionsprod. der CO_2 mit nascierendem H Ameisens. gebildet wird, und zwar nur aus Dicarbonaten von Alkalien oder alk. Erden (Mg ausgenommen), besonders dann, wenn dieselben in der Entstehung begriffen sind. (Monatshefte f. Chemie **16**. 211—47. 25/4. [21/2.*].) v. Soden.

Vigouroux, *Über die Reduktion der Kieselsäure durch Aluminium.* Analog der Reduktion durch Magnesium (**95**. I. 419) wird Kieselsäure auch durch Al reduziert. Beim Erhitzen eines innigen Gemisches von 3 Mol. gepulverter SiO_2 und 4 Mol. Al (gepulvert) auf 800° (lebhaftes Glühen), Behandlung der erkalteten, pulverisierten Schmelze mit konz. HCl und H_2SO_4, dann mit HF, dann wieder mit H_2SO_4 erhält man ein kastanienbraunes Pulver mit den Eigenschaften des amorphen Si. — Krystallisiertes Si wurde durch Erhitzen von pulverigem Quarz mit Aluminiumstücken im Kohlentiegel im elektrischen Ofen oder bei niederer Temperatur unter Anwendung eines Schmelzmittels (Doppelfluorid von Si u. K) im Perrot'schen Ofen gewonnen. In letzterem Falle wurde eine Mischung von 120 g Aluminiumstücken, 30 g gepulv. Quarz und 220 g des Doppelfluorids verwandt. Das erhaltene Si (40 g) hatte einen starken metallischen Glanz und die chemischen Eigenschaften des amorphen Si (**95**. I. 628). Unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle in hexagonalen, in dünnen Schichten durchscheinenden Lamellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1161 bis 1164. [27/5.*].) Hesse.

R. Divers und **T. Haga,** *Über Kaliumnitrososulfat (Stickoxydschwefligsaures Kali).* Vff. bekämpfen in längerer Ausführung die Ansicht von Hantzsch (**95**. I. 141) dafs zwei verschiedene Kaliumnitroxysulfite existieren, nämlich das Nitrososulfat von Pelouze und die von Hantzsch als das Baschig'sche Salz bezeichnete Verb. Beide Salze sind identisch. Daran schliefsen sich theoretische Erörterungen über die Konstitution der Nitrososulfate. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 996—1004. 13/5. [18/4.] Japan. Kais. Univ.) Meyer.

R. E. Evans und **C. H. Desch,** *Natriumdisulfit.* Während der strengen Kälte des letzten Winters schieden sich in einem Ballon mit Natriumdisulfitlsg., D. 1,290, grofse Krystalle der Formel $Na_2S_2O_5 + 7H_2O$ aus. Bei wärmerem Wetter zerflossen

die Krystalle zu einer Fl. von D. 1,165, in welcher das gewöhnliche wasserfreie Pyrosulfit, $Na_2S_2O_5$, in perlmutterglänzenden Krystallen suspendiert war. (Chem. News 71. 248. 24/5. Stratford-on-Avon.) BODLÄNDER.

Joseph W. Richards, *Die Reduktion der Thonerde, betrachtet vom thermochemischen Standpunkt.* Bei der Spaltung von einem Molekül Al_2O_3 in Al und O sind 392 600 cal. aufzuwenden, und da die äquivalente Menge Natrium bei der Verwandlung in Na_2O nur 299 280 cal. liefert, ist eine Reduktion der Thonerde durch Natrium nur bei sehr hohen Temperaturen möglich. Die Rk.:

$$Al_2O_3 + C + 6Cl = 2AlCl_3 + 3CO + 21\,110 \text{ cal.}$$

ist exothermisch; die entsprechenden Rkk. mit Brom und Jod sind endothermisch und deshalb können das Bromid und Jodid des Aluminiums nicht auf diesem Wege bereitet werden. Schwefelaluminium kann aus Schwefel, Kohle und Thonerde nicht gewonnen werden, weil dabei 176 450 cal. aufzuwenden wären. Durch Einw. von Schwefelkohlenstoff auf Thonerde läfst sich Al_2S_3 bereiten, weil Schwefelkohlenstoff eine endotherme Verb. ist, und weil das bei der Rk.:

$$Al_2O_3 + 3CS_2 = Al_2S_3 + 3COS - 75\,350 \text{ cal.}$$

entstehende Kohlenstoffoxysulfid eine gröfsere Bildungswärme besitzt als Kohlenoxyd, wodurch die zuzuführende Wärmemenge verringert wird. Das Aluminiumsulfid müfste sich gut für die elektrische Reduktion eignen, da theoretisch nur eine Spannung von einem Volt hierfür erforderlich ist. Fluoraluminium läfst sich aus Thonerde ohne Kohle durch Fluor u. durch Fluorwasserstoff unter Wärmeentbindung bereiten. Die direkte Reduktion von Thonerde durch Kohle verbraucht bei höheren Temperaturen immer geringere Wärmezufuhr. Die Bildung von flüssiger Thonerde aus flüssigem Aluminium liefert bei 0° 387 200, bei 900° 421 408 u. bei 1100° 391 236 cal. Hieraus ergiebt sich die Gleichung:

$$Al_2 + O_2 = 387\,200 + 192{,}6\,t - 0{,}1716\,t^2.$$

Aus der Bildungswärme des Kohlenoxyds bei 0° und der spezifischen Wärme des Gases bei höheren Temperaturen folgt die Gleichung:

$$3(C + O) = 833\,55 + 8{,}6472\,t - 0{,}0009\,t^2.$$

Beide Werte werden für $t = 1980°$ einander gleich, u. das erklärt die Reduktion der Thonerde bei den hohen Temperaturen in den elektrischen Schmelzöfen. Ein elektrolytischer Prozefs kann hierbei nicht stattfinden, weil mehr Aluminium ausgeschieden wird, als der Stromstärke entspricht, und weil auch durch Wechselströme Thonerde reduziert wird. Auch die Bildung von Eisen mit 1% Aluminium in einem pennsylvanischen Hochofen bei etwa 2000° wird hierdurch erklärt; der flüssige Kohlenstoff des Eisens hat Thonerde der Schlacke reduziert. Für die Bildungswärme des Wassers gilt die Gleichung:

$$3(H_2 + O) = 174\,300 + 7{,}716\,t - 0{,}0072\,t^2,$$

und aus ihr ergiebt sich bei Kombination mit der Gleichung für die Bildungswärme der Thonerde, dafs die Werte bei $t = 1790°$ gleich werden. In der That hat WARREN durch Wasserstoff in der Temperatur des Knallgasgebläses Thonerde reduziert. Acetylen müfste bei seiner grofsen Zersetzungswärme, und weil Kohlenstoff und Wasserstoff hierbei im nascierenden Zustande abgeschieden werden, ein gutes Reduktionsmittel für Thonerde sein. (Chemical Section of the Franklin Inst. [19/2.]; Chem. News 71. 228—31. 10/5.) BODLÄNDER.

W. Borchers, *Abscheidungsmethoden des Lithiums und des Berylliums.* Die bei der Verarbeitung von Li-Mineralien zunächst erhaltene Lsg. von Alkali- u. Erdalkali-

chloriden wird schwach alkalisch gemacht, um Aufnahme gröfserer Mengen Fe zu verhüten, und in eisernem Gefäfs eingedampft, mit etwas NH_4Cl zur Neutralisation eingeschmolzen und mit 1000 Amp. per Quadratmeter Kathodenfläche und 5 Volt elektrolysiert. Der obere Tiegelrand wird mittels eines umgelegten Metallrohres und durchgeleiteten W. so weit gekühlt, dafs eine schmale, erstarrte Salzkruste das Aufsteigen des Li an die Oberfläche verhindert. Die Metallkugeln werden in ein Paraffinbad von 130—200° gebracht, anhaftendes Salz sinkt zu Boden, Li steigt zur Oberfläche, wird abgeschöpft, in Benzin gewaschen u. nochmals für sich umgeschmolzen. Das Metall wird so ohne Schwierigkeit direkt rein gewonnen.

Die Lsg. des Berylliumchlorids wird mit Alkalichlorid und etwas NH_4Cl (Verhütung von Oxydbildung) eingedampft und die geschmolzene Salzmasse, wie für Mg angegeben, elektrolysiert, $MgCl_2$ u. $CaCl_2$ dürfen nicht zugegen sein, die Temperatur darf F. des Be nur wenig überschreiten, da Be sich sonst mit dem Fe des Tiegels legiert. (Ztsch. Elektrotech. u. Elektrochemie **1895**. 39—40. 5/5. Duisburg.) SCHMITZ-D.

Fanny R. M. Hitchcock, *Die Wolframate und Molybdate der seltenen Erden.* Es sollten Wolframate und Molybdate verschiedener Metalle hauptsächlich deshalb dargestellt werden, weil gehofft wurde, dabei Salze der beiden SS. aufzufinden, die eine quantitative Abscheidung derselben und eine Trennung voneinander ermöglichen würden (vgl. SMITH und BRADBURY, **92**. I. 184). Durch Behandlung der Lsgg. von Natriumwolframat mit Mangansalzen war es trotz grofser Variation der Versuchsbedingungen nicht möglich, die Wolframs. vollständig auszufällen. *Uranylsalze* gaben mit Wolframaten keine Ndd. Dagegen konnte die Wolframsäure vollständig durch Uranylnitrat gefällt werden. Molybdänsäure wird durch Uranylnitrat nicht gefällt. Eine Trennung der Wolframs. von der Molybdäns. auf diesem Wege ist aber nicht möglich, weil die Molybdäns. mit der Wolframsäure mitgerissen wird. Durch Cersulfat wurde Molybdäns. unter wechselnden Bedingungen nur unvollständig gefällt. (Wird fortgesetzt.) (J. Amer. Chem. Soc. **17**. 483—94. Juni.) BODLÄNDER.

Chase Palmer, *Chromate der seltenen Erden. Chromate des Thoriums.* Trägt man frisch gefälltes Thorhydroxyd in eine Lsg. von Chromtrioxyd ein, so l. es sich, und es scheidet sich ein orangefarbener, flockiger Nd. von krystallinischer Struktur aus, dessen Zus. der Formel $Th(CrO_4)_2.H_2O$ entspricht. Läfst man die von dem Nd. filtrierte Fl. über Schwefels. im Vakuum verdunsten, so scheiden sich orangefarbene Schuppen der Formel $Th(CrO_4)_2.3H_2O$ aus, die bis 120° 2 Mol., zwischen 120 u. 180° das dritte Molekül W. verlieren. Mischt man die h. Lsgg. von Thoriumnitrat und Kaliumbichromat, so fällt ein orangefarbenes Pulver der Formel $Th(CrO_4)_2.H_2O$ aus, u. derselbe Nd. bildet sich nach längerem Stehen aus dem in der Kälte bereiteten Gemisch der beiden Lsgg. Mischt man Lsgg. von Thoriumnitrat und Kaliumchromat, so fällt zuerst ein goldgelber Nd. der Formel $Th(CrO_4)(OH)_2$, während die Farbe der Lsg. in Rot übergeht. Läfst man die Lsg. über dem Nd. stehen, so wird der gelbe Nd. in den orangefarbenen der Formel $Th(CrO_4)_2.H_2O$ verwandelt, u. die Lsg. nimmt gelbe Farbe an. Die Umsetzung erfolgt nach den Gleichungen:

$$Th(NO_3)_4 + 3K_2CrO_4 + H_2O = Th(OH)_2.CrO_4 + K_2Cr_2O_7 + 4KNO_3,$$
$$Th(OH)_2CrO_4 + K_2Cr_2O_7 = Th(CrO_4)_2.H_2O + K_2CrO_4.$$

Da das orangefarbene Chromat $Th(CrO_4)_2$ immer ein Mol. W. enthält, das erst bei höherer Temperatur entweicht, so ist es vielleicht als basisches Bichromat, $Th(Cr_2O_7)(HO)_2$, aufzufassen. (Amer. Chem. J. **17**. 374—79. Mai. Univ. of Pennsylvania. Lab. von E. F. SMITH.) BODLÄNDER.

P. Schützenberger, *Untersuchungen über die Ceriterden.* (Forts. v. **95**. I. 871.) Die bei Darst. des Ceriumsulfats erhaltenen ersten reinen Krystallisationen von $Ce_2(SO_4)_3$ wurden durch Glühen in das Dioxyd CeO_2 übergeführt. Das hieraus be-

rechnete Atomgewicht des Ce betrug beim Glühen des Sulfats auf Kirschrotglut 139,5, auf Weifsrotglut 139—138,8 Atomgewicht aus einer H_2SO_4-Bestimmung des Sulfats (mit $BaCl_2$) = 139,5. Das aus dem reinen Sulfat durch Überführung in das Oxalat und Glühen desselben erhaltene CeO_2 gab beim Glühen auf Dunkelrotglut das Atomgewicht 142—143, auf Kirschrotglut 139,7, auf Weifsrotglut 139—138,8. — Aus den Mutterlaugen des reinen Sulfats wurde durch Fällung mit A. ein zweites Ce-Sulfat erhalten, dessen Atomgewichtsbestimmungen etwas niedriger ausfielen; Atomgewicht, aus H_2SO_4-Best. berechnet, = 138,75, aus dem Dioxyd durch Glühen des Sulfats = 136—135,7, aus dem Dioxyd durch Glühen des Oxalats = 142,5. — Schliefslich gaben die Mutterlaugen der Ceriumsulfatkrystallisation (vgl. **95**. I. 871) noch ein drittes Sulfat, dessen Atomgewichtsbestimmungen, nach sorgfältiger Reinigung, noch niedriger ausfielen; das durch Glühen dargestellte, von konz. H_2SO_4 wenig angreifbare Oxyd (Ce_4O_7?) gab Atomgewicht 128—130. — Vf. schliefst aus seinen Unterss., dafs das Ceriumoxyd im Cerit von geringen Mengen einer anderen Erde mit geringerem Atomgewicht (137 oder 134) begleitet ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 962 bis 966. [5/6.*].) V. SODEN.

F. P. Venable und **Charles Baskerville**, *Zirkonsulfid.* BASKERVILLE hat (**94**. II. 499) eine Methode zur Trennnung des Zirkons von Eisen und Aluminium angegeben, die darauf beruht, dafs beim Kochen einer nahezu neutralen Lsg. des Zirkonchlorids mit überschüssigem SO_2 das Zirkon ausgefällt wird. Die Zus. der bei der Einw. von Schwefeldioxyd auf Zirkonlsgg. erhaltenen Ndd. ist schwankend. Die Ndd. enthalten weit geringere Mengen SO_2, als dem normalen Sulfit, $Zr(SO_3)_2$, entspricht. Gute Krystalle wurden nur erhalten, als die basischen Sulfite mit überschüssiger SO_2-Lsg. stehen gelassen und die klare Lsg. über H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet wurde. Es entstanden weifse, warzenförmige Krystalle der Formel $Zr(SO_3)_2 + 7H_2O$. Durch Natriumsulfit u. Natriumthiosulfat wurden keine Ndd. von konstanter Zus. erhalten. (J. Amer. Chem. Soc. **17**. 448—53. Juni. Univ. of North-Carolina.) BODLÄNDER.

A. Lodin, *Untersuchung einiger Eigenschaften der Reaktionen des Schwefelbleies.* JAMES HANNAY hat in verschiedenen Abhandlungen für die Metallurgie des Bleies im Reverberirofen die bisherigen Formeln durch kompliziertere ersetzt (vgl. **93**. II. 302; **94**. I. 1027; II. 410). Vf. hat einige Unterss. zur Kritik der Behauptungen von HANNAY angestellt. — Zum Erhitzen bis auf 860° wurden böhmische Glasröhren, für höhere Temperaturen Porzellanröhren verwandt. 1. *Reaktion des Schwefelbleies auf das Oxyd.* Bei $4^1/_2$-stünd. Erhitzen von 0,239 g PbS mit 0,8 g PbO auf 720° wurde ein Gewichtsverlust von 0,062 g und das Entweichen von 0,061 g SO_2 festgestellt. Der Verlauf der Rk. hatte also nach der Gleichung:

$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2,$$

nach welcher sich 0,064 g SO_2 berechnen, stattgefunden. — 2. *Reaktion des Bleisulfids mit dem Sulfat.* Die Rk. beginnt bei 670° u. wurde $3^1/_2$ Stde. bis auf 820° gehalten. Es ergab sich, dafs die Rk. nach der Gleichung:

$$PbS + PbSO_4 = PbSO_4 + 2SO_2$$

verlaufen war. Das Erhitzen geschah im N-Strom. — Vf. schliefst aus seinen Versuchen: 1. Der F. des PbS ist bei 935°, dasselbe ist aber schon unterhalb dieser Temperatur flüchtig. 2. Diese letztere Eigenschaft erklärt die Resultate von HANNAY, welche dieser der Flüchtigkeit einer sich bildenden hypothetischen Verb. PbS_2O_3 zuschrieb. 3. Bei den angewandten Temperaturen finden die bisher für die Metallurgie des Pb im Reverberirofen angenommenen Rkk. wirklich statt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1164—67. [27/5.*].) HESSE.

Raoult Varet, *Untersuchungen über Quecksilbersulfat, -nitrat und -acetat.* Die vom Vf. in ähnlicher Weise wie früher (**95.** I. 824) gefundenen Bildungswärmen dieser Verbb. aus ihren Elementen sind folgende:

S fest) + O_4 (gasförmig) + Hg_2 (flüssig) = Hg_2SO_4 (fest) . . . . +175,0 Cal.
N_2 (gasförmig) + O_6 (gasförmig) + Hg_2 (flüssig) = $Hg_2(NO_3)_2$ . . . + 69,4 Cal.
$2C_2$ (Diamant) + $2H_2$ (gasförmig) + $2O_2$ (gasförmig) + Hg_2 (flüssig) = $Hg_2(C_2H_3O_2)_2$ . . . . . +202,1 Cal.

(C. r. d. l'Acad. des sciences **120.** 997—1000. [6/5.*].) HESSE.

Raoult Varet, *Untersuchungen über Quecksilberchlorür, -bromür-, -jodür und -oxydul.* Unter Anwendung derselben Methoden, mit welchen Vf. die Bildungswärme des Sulfats, Nitrats und Acetats bestimmte, wurden die Bildungswärmen folgender Rkk. bestimmt:

Hg_2 (flüssig) + Cl_2 (gasförmig) = Hg_2Cl_2 (fest) . . . . . +62,63 Cal.
Hg_2 (flüssig) + Br_2 (flüssig) = Hg_2Br_2 (fest) . . . . . +49,05 Cal.
Hg_2 (flüssig) + J_2 (fest) = Hg_2J_2 (gelb, amorph). . . . . +28,85 Cal.
Hg_2 (flüssig) + J_2 (fest) = Hg_2J_2 (gelbgrün, amorph) . . . . . +28,55 Cal.
Hg_2 (flüssig) + O (gasförmig) = Hg_2O (fest) . . . . . +22,17 Cal.

Beim Übergang des grünen, amorphen Hg_2J_2 in gelbes Hg_2J_2 wurden +0,3 Cal. entwickelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120.** 1054—57. [13/5.*].) HESSE.

Raoul Varet, *Über die Umwandlung der Quecksilbersalze in Isomere.* Die Umwandlungswärme des schwarzen, amorphen HgS in rotes, amorphes u. rotes, krystallisiertes HgS wurde dadurch bestimmt, dafs die Lösungswärme der drei verschiedenen Varietäten in eine Lsg. von Natriummonosulfid bestimmt und daraus die Umwandlungswärme berechnet wurde. Vf. giebt folgende Übersicht der Umwandlungswärme verschiedener Hg-Salze in Isomere:

Gelbes, krystallisiertes HgJ_2 entwickelt bei der Umwandlung in rotes, krystallisiertes HgJ_2 +3,0 Cal.

Grünes, amorphes Hg_2J_2 entwickelt bei der Umwandlung in gelbes, amorphes Hg_2J_2 +0,3 Cal.

Gelbes, amorphes HgO entwickelt bei der Umwandlung in rotes, amorphes HgO +0,0 Cal.

Schwarzes, amorphes HgS entwickelt bei der Umwandlung in rotes, amorphes HgS +0,24 Cal.

Schwarzes, amorphes HgS entwickelt bei der Umwandlung in rotes, krystallisiertes HgS +0,30 Cal.

Rotes, amorphes HgS entwickelt bei der Umwandlung in rotes, krystallisiertes HgS +0,06 Cal.

Amorphes HgSe entwickelt bei der Umwandlung in krystallis. HgSe +3,96 Cal. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120.** 1114—15. [20/5.*].) HESSE.

Robert E. Barnett, *Notiz über die Bildung eines Platinphosphats.* Sublimiert man Phosphorpentoxyd in einem Sauerstoffstrome und leitet das Gasgemisch über rotglühenden Platinschwamm, so entsteht eine gelbe Substanz, die in Königswasser unl. ist u. dadurch von dem überschüssigen Metall befreit werden kann. Die Analyse des Prod. führt zu der Formel PtP_2O_7. Es ist ein grüngelbes Pulver, D. 4,856, welches bei Abwesenheit reduzierender Gase bei Rotglut beständig ist. Es ist unl. in W., SS. und Alkalien u. wird durch Schmelzen mit Kaliumnatriumcarbonat zers. Auch wss. H_2S zersetzt die Verb. allmählich. (Chem. News **71.** 256. 24/5.; London Chem. Soc. [2/5.*].) BODLÄNDER.

H. Le Chatelier, *Über eine bestimmte Verbindung aus Kupfer-Aluminiumlegierungen. (Berichtigung.)* Die früher (**95**. I. 1053) isolierten Krystalle der Verb. CuAl werden bei der Reinigung mit KOH-Lsg. tiefer verändert, als es äufserlich den Anschein hat, und dürften dieselben einen höheren Al-Gehalt haben. Das Studium der Schmelzbarkeit der CuAl-Legierungen läfst auf die Existenz zweier Verbb., Al_2Cu u. $AlCu_2$, schliefsen. — Werden AlCu-Legierungen (gleiche Teile) 24 Stdn. mit NaCl- und $PbCl_2$-Lsgg. behandelt, dann gewaschen, getrocknet u. 12 Stdn. an die Luft gesetzt, so zerfallen sie durch spontane Oxydation zu einem schwärzlichen Pulver. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1050—51. [13/5.*].) v. SODEN.

Organische Chemie.

R. Otto und **K. Mühle**, *Beitrag zur Frage der Analogie im Verhalten von Halogenalkylenen gegen Natrium u. ähnlich wirkende Metalle einerseits u. Merkaptide andererseits* (vgl. **95**. I. 835). Propylidenchlorid wird von metallischem Natrium ähnlich dem Äthylidenchlorid zerlegt. Isobutylenbromid wird von Natrium u. Natriumamalgam nur schwer angegriffen, dagegen durch Zinkstaub und Essigs. unter Entw. von Isobutylen zerlegt, ebenso verhält sich Pseudobutylenbromid, β-Hexylenbromid wird sowohl von Natrium, als auch durch Zinkstaub und A. heftig unter Hexylenbildung zerlegt. Alle Halogenalkylene mit weniger als 4 Atomen Kohlenstoff geben sowohl mit Natriummerkaptiden, als auch mit Natrium Alkylene; aus Isobutylenbromid und Pseudobutylenbromid spaltet das Metall auffallenderweise kein Alkylen ab, während diese Bromide von Natriummerkaptiden unter Alkylenbildung u. Bildung von Disulfiden zerlegt werden. Die Annahme, dafs bei dieser Rk. intermediär Thioäther entstehen, ist auszuschliefsen. (J. pr. Chem. **51**. 517—21. 6/5. Braunschweig. Lab. f. synthet. u. pharm. Chem. d. techn. Hochsch.) FROMM.

C. A. Lobry de Bruyn, *Petroleumbildung als Vorlesungsversuch.* Die bekannten Versuche von ENGLER über die Bildung von Petroleum bei der Druckdestillation von tierischen Fetten und Fettsäuren führt Vf. in einfacher Form als Vorlesungsversuch aus, indem er das eine Ende eines rechtwinklig gebogenen Glasrohres zur Hälfte mit Thran füllt und es in ein eisernes Rohr in Sand einbettet. Beim Erhitzen desselben mit einem Dreibrenner destillieren in das andere, zugeschmolzene Ende W. und Petroleum über, während unter Druck befindliche, brennbare Gase das Rohr erfüllen. Der Druck beträgt ca. 15 mm. (Chem. Z. **19**. 855. 8/5.) MEYER.

J. Alfred Wanklyn und **W. J. Cooper**, *Eine neue Klasse von Verbindungen der inaktiven Kohlenwasserstoffe.* Die *Verbindungen der Kohlenwasserstoffe mit Essigsäure*, über welche die Vff. (**94**. II. 972) berichtet haben, entstehen durch Vermischung der KW-stoffe mit überschüssiger Essigs., wobei sich eine untere Schicht bildet, die aus einer Lsg. der Verb. in Eg. besteht, und eine obere, welche die reine Verb. enthält. Die Vff. erhielten so Verbb. der von ihnen für einfache Körper gehaltenen KW-stoffe C_7H_{14}, $C_{7\,1/2}H_{15}$, C_8H_{16}, $C_{8\,1/2}H_{17}$, C_9H_{18}, $C_{9\,1/2}H_{19}$, $C_{10}H_{20}$, mit je einem Mol. Eg. Die Analysen entsprechen den Formeln und zeigen nur bei der Verb. $C_{8\,1/2}H_{17}$. $C_2H_4O_2$ Abweichungen. Die Verbb. haben niedrigen K., bei welchem sie sich teilweise zersetzen. Analoge Verbb. der KW-stoffe mit Ameisens. konnten nicht erhalten werden. Mit *Buttersäure* bilden die KW-stoffe in ähnlicher Weise Verbb., wie mit Eg. Die *Verbindungen mit Valeriansäure* wurden bereitet, indem eine Lsg. der S. in Ameisens. mit den KW-stoffen versetzt wurde. Es wurden so die Verbb. $C_{7\,1/2}H_{15}.C_4H_8O_2$, $C_{8\,1/2}H_{17}.C_5H_{10}O_2$ und $C_{9\,1/2}H_{19}.C_5H_{10}O_2$ erhalten. (Chem. News **71**. 250—51. 24/5. New-Malden. Surrey.) BODLÄNDER.

K. Auwers, *Studien in der Bernsteinsäure- und Glutarsäuregruppe. I. Über Trennung und Identifizierung alkylierter Bernsteinsäuren und Glutarsäuren.* Das bei der Synthese einer substituierten Bernsteinsäure oder Glutarsäure sehr oft auftretende Gemisch teils stereoisomerer, teils strukturisomerer Verbb. läßt sich nach den gebräuchlichen Methoden recht unvollkommen trennen; die zur Verbesserung der betr. Trennungsmethoden vom Verf. durchgeführten Verss. ergaben folgende Resultate:

Trennung mit Hilfe der Anhydride. Man wendet die BISCHOFF'sche Trennungsmethode in etwas veränderter Form an, indem man im Vakuum fraktioniert dest. u. zuvor die Bernsteinsäuren in ihre Anhydride verwandelt. Man erhitzt das Gemisch isomerer Bernsteinsäuren und Glutarsäuren im Ölbade etwas über die Temp., bei welcher die Bernsteinsäuren W. verlieren, saugt durch die geschmolzene M. trockene Luft, bis kein W. mehr übergeht, u. dest. dann die aus den Anhydriden der Bernsteinsäuren u. den unveränderten Glutarsäuren bestehende M. unter möglichst niedrigem Druck. Nochmalige Dest. der niedrigsten u. der höchsten Fraktion führt in der Regel zu nahezu völlig reinen Präparaten. KK. z. B. des Anhydrids der Trimethylbernsteinsäure 106° u. der Dimethylglutarsäuren 192° bei 15 mm, also eine Differenz von 86°.

Bei geringeren K.-Differenzen trennt man besser auf andere Weise. Man verreibt das Gemisch von Säure u. Anhydrid mit k. Bzl., wobei die Anhydride u. ein geringer Teil der SS. in Lsg. gehen. Die rückständigen, fast reinen SS. werden, wenn nötig, nochmals mit Bzl. verrieben und aus h. Bzl. oder W. umkrystallisiert. Die durch S. verunreinigten Anhydride werden nach dem Eindunsten der Lsg. nochmals in Bzl. aufgenommen oder durch Waschen mit W. oder Soda gereinigt. Ist die betr. Glutarsäure ll. in Bzl. u. W., so wird die Mischung von Anhydrid u. S. mit W. erwärmt (Wasserbad), bis die geschmolzene M. wasserhell, ölig geworden ist. Das Öl erstarrt oder bleibt flüssig. Im ersteren Fall resultiert nach dem Waschen mit W. säurefreies Anhydrid; im letzteren Fall wird in Bzl. aufgenommen u. verdunstet. Den in wss. Lsg. befindlichen Glutarsäuren ist etwas von Bernsteinsäuren beigemengt.

Die ungleiche Leichtigkeit der Anhydridbildung bietet auch ein Mittel zur Trennung einzelner Glieder derselben Gruppe. So werden gewisse substituierte Bernsteinsäuren u. Glutarsäuren schon bei gewöhnlicher Temp. durch Acetylchlorid anhydrisiert, während andere erst im Rohre bei 100° u. noch höherer Temp. angegriffen werden. Die klare Lsg. der kurze Zeit mit dem halben Gewicht Acetylchlorid erwärmten M. wird über Ätzkalk im Vakuum eingedunstet u. der trockene Rückstand mit Bzl., W. oder Soda behandelt. In manchen Fällen behandelt man besser mit Acetylchlorid in der Kälte (ASCHAN).

Trennung durch Destillation mit Wasserdampf. Die Bernsteinsäurederivv. sind besonders in schwefelsaurer Lsg. im Dampfstrome leichter flüchtig, als die isomeren Glutarsäuren. Getrennt wurden nach dieser Methode: Tetramethylbernsteinsäure (HELL), symm. Diisopropylbernsteinsäure (HELL), Trimethylbernsteinsäure (Vf.; KÖNIGS). Es hängt die Flüchtigkeit der verschiedenen SS. mit der Leichtigkeit der Anhydridbildung u. mit der Zahl u. Anordnung der Alkylgruppen im Molekül zusammen, u. erhält man folgende Reihe: 1. Tetramethylbernsteinsäure, bildet sehr leicht Anhydrid; geht aus wss. Lsg. leicht mit W.-Dampf über. — 2. Trimethylbernsteinsäure, bildet leicht Anhydrid; geht aus wss. Lsg. langsam, aus 50—60% ig. H_2SO_4 rasch über. — 3. as-Dimethylbernsteins.; weniger leicht Anhydrid bildend; aus wss. Lsg. u. 50% ig. H_2SO_4 spurenweise, aus 75% ig. H_2SO_4 leicht übergehend. — 4. h-sym. Dimethylbernsteins., bildet noch weniger leicht Anhydrid u. geht auch aus 70—80% ig. H_2SO_4 nur spurenweise über.

Allgemeiner Gang der Trennung von Bernsteinsäuren und Glutarsäuren. Das Gemisch von Tricarbonsäureestern oder Cyandicarbonsäureestern wird

mit Schwefels. verseift; dann leitet man durch die Fl. so lange Wasserdampf (einige Stdn.), bis das Dest. nicht mehr sauer reagiert. Bei schwerflüchtigen SS. setzt man vorher die Hälfte des Fl.-Vol. konz. H_2SO_4 hinzu. Der Kolben selbst wird während der Dest. durch eine Flamme erhitzt, jedoch darf der Inhalt nicht konzentrierter werden. Das Dest. wird nun entweder direkt bis zur Krystallisation eingedampft (weniger flüchtige SS.) oder zuvor alkalisch gemacht (leichter flüchtige SS.). Die übergetriebenen SS. sind meistens fast rein.

Die nicht flüchtigen SS. werden teils abfiltriert, teils aus dem Kolbeninhalt mit Ä. ausgezogen. Der Verdunstungsrückstand aus letzterem wird zur Entfernung öliger Prodd. mit k. Bzl. behandelt, u. die Trennung dann nach obigen Methoden (z. B. Acetylchlorid) vorgenommen.

Charakterisierung und Identifizierung von Bernsteinsäuren und Glutarsäuren. 1. Alle hierher gehörigen SS. besitzen in reinem Zustande einen scharfen innerhalb zweier Grade liegenden Schmelzpunkt, u. erhitzt Vf. zur Erreichung vergleichbarer Zahlen die Substanzen bis ca. 15—20° unter ihren F. rasch u. dann so langsam, daſs die Temp. des Bades in ca. 15 Sek. um 1° steigt. Schmelzen und Zersetzen finden bei reinen Substanzen stets plötzlich statt. — 2. Ein weniger empfindliches Kriterium auf die Reinheit ist die Konstanz des elektrischen Leitungsvermögens bei wachsender Verdünnung, jedoch ist die Bestimmung des letzteren das sicherste Mittel, um den Gruppencharakter einer dieser SS. festzustellen. Der Wert für K. ist bei allen Glutarsäuren (Ausnahme: Trimethylglutars.) sehr nahe 0,0055, während sämtlichen Alkylbernsteinss. ein erheblich höheres Leitvermögen als ihrer Stammsubstanz (K. = 0,0065) zukommt. — 3. Bei geringen Mengen Materials bedient man sich der Feststellung der Temperatur, bei welcher die Säure Wasser abspaltet. Man erhitzt im Kapillarröhrchen bis ca. 210°. Eine Wasserabspaltung zeigt hierbei mit ziemlicher Sicherheit ein Bernsteinsäurederiv. an. Tritt keine Gasentw. ein, so muſs der Vers., der hin u. wieder mifslingt, mehrfach wiederholt werden. — 4. Die Flüchtigkeit einer S. mit Wasserdämpfen weist auf eine Substanz der Bernsteinsäuregruppe hin. — 5. Krystallform u. Löslichkeit dienen zur Charakterisierung der einzelnen Säuren, so besonders krystallographische Messung u. die sehr eigenartige Anordnung der Krystalle. — 6. Bei gröſseren Mengen: Darst. von Salzen, bei kleineren Mengen: Einwirkung von Basen (Anilin, p-Toluidin, β-Naphtylamin) auf die Anhydride der Säuren. SS. werden vorher in das Anhydrid übergeführt. Man l. 0,1 g Anhydrid in Bzl., teilt die Lsg. in 2 oder 3 gleiche Teile u. versetzt je mit Bzl.-Lsg. der ungefähr äquivalenten Menge Base. Nach kurzem Erwärmen scheidet sich die neue S. als dichter, weiſser Nd. aus. Einmaliges Umkrystallisieren bringt fast immer die Präparate auf den richtigen F. Beim Erhitzen über F. spalten die hierbei erhaltenen Derivate der Bernsteins. W. ab u. liefern die betr. Anile, Tolile etc. von ebenfalls scharfem F. Die Anilss. etc. der Glutarsäurederivate bleiben hierbei unverändert oder werden nur zum geringsten Teil in Anile verwandelt. (Liebig's Ann. **285**. 212—29. 5/4. [13/2.] Heidelberg. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

K. Auwers, *Studien in der Bernsteinsäure- und Glutarsäuregruppe. Über die Isomerieverhältnisse der Trimethylbernsteinsäure u. der symmetrischen α-α-Dimethylglutarsäure.* Über den wesentlichen Inhalt dieser Arbeit ist bereits früher (**95**. I. 682) berichtet worden. Die diesen Auseinandersetzungen zu Grunde liegenden Unterss. bilden den Gegenstand der beiden folgenden Arbeiten von Auwers u. Oswald und von Auwers und Thorpe. (Liebig's Ann. **285**. 241—82. 15/5. [13/2.] Heidelberg. Univ.-Labor.) Hesse.

K. Auwers und **A. Oswald**, *Über Trimethylenbernsteinsäuren verschiedener Herkunft.* — I. Trimethylenbernsteinsäure aus α-Cyanpropionsäureester u.

α-Isobrombuttersäureester. *Darst. des α-Cyanpropionsäureesters.* Dieser Ester wurde einerseits nach ZELINSKY durch Kochen von α-Brompropionsäureester mit CKN und absol. A. in einer Ausbeute von 25—28% der Theorie dargestellt, andererseits nach der von HENRY angegebenen Methode, Kochen einer mit 1 At. Na versetzten Lsg. von Cyanessigester mit etwas mehr als 1 Mol. CH_3J, gewonnen. — *Darst. des Cyantrimethylbernsteinsäureesters.* Molekulare Mengen von α-Cyanpropionsäureester, α-Bromisobuttersäureester u. $NaOC_2H_5$ wurden mit A. gekocht, A. abdestilliert, Rückstand in W. gegossen und wss. Lsg. mit Ä. ausgeschüttelt und im Vakuum destilliert, wobei niedrigerer K. beobachtet wurde, als von ZELINSKY angegeben. — *Darst. der Trimethylbernsteinsäure nach Zelinsky.* Durch Verseifen des Esters mit konz. H_2SO_4 entstand neben der freien S. auch das sehr leicht flüchtige Anhydrid der Trimethylbernsteins. Die erhaltene Trimethylbernsteins. wurde aus Bzl. umkrystallisiert in derben Krystallen, F. 132—135°, erhalten. Daneben entstanden niedriger (102—105°) schm. Prodd., welche später als ein Gemisch der beiden Dimethylglutarss. vom F. 107 u. 140° sich erwiesen. — *Modifikationen der Zelinsky'schen Darstellungsweise.* Es wurden verschiedene Verss. angestellt, um das bei obiger Darst. erhaltene Gemisch glatter zu trennen. Die beste Methode bestand darin, daſs das verseifte Prod. mit Wasserdampf destilliert wurde, wobei nur die Trimethylbernsteins. übergeht. Der Rückstand wurde im Vakuum fraktioniert, wobei erst ein Öl, wahrscheinlich das Anhydrid einer substituierten Bernsteins., dann das bei ca. 100° schm. Gemisch der Dimethylglutarss. überging. — *Das Säuregemisch vom F. ca. 100°.* Dieses, von ZELINSKY als eine isomere Trimethylbernsteins. betrachtete Prod. wurde durch Destillation mit Wasserdampf in schwefels. Lsg. von aller Trimethylbernsteins. befreit, dann mit Acetylchlorid behandelt. Beim Verreiben des erstarrten Einwirkungsprod. mit Soda blieb ein Rückstand, der nach der Umkrystallisation aus Essigäther als *Dimethylglutarsäureanhydrid*, F. 94—95°, welches beim Lösen in h. W. sich in maleïnoide Dimethylglutars. verwandelt. Zur Identifizierung wurden verschiedene Derivate, z. B. Anils., F. 157°, p-Tolils., F. 179°, β-Naphtils., F. 151°, dargestellt. Bei 16stündigem Erhitzen der S. auf 190—200° mit HCl im Rohr entstand die vermeintliche n-Dimethylglutars., d. h. das Gemisch der Dimethylglutarss. vom F. 140° und F. 127°. Aus der Lsg. des mit Acetylchlorid behandelten Prod. wurde die bei 140—141° schm. fum. Dimethylglutars. isoliert, welche gegen sd. Acetylchlorid indifferent ist. Als dritter Bestandteil wurde in diesem Säuregemisch noch das *Anhydrid der n-Dimethylbernsteins.*, rhomb. Tafeln, F. 87°, nachgewiesen, Tolils. derselben hatte F. 164—165°.

II. Trimethylbernsteinsäure aus Camphoronsäure. Durch langsame Dest. von Camphorons., fraktionierte Dest. des Destillats, Behandlung desselben mit Wasserdampf, bis kein Öl mehr überging, Eindampfen des Rückstandes u. Behandlung des Ca-Salzes mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade u. Eindampfen des nach der Abdestillation der Einwirkungsprodd. im Vakuum erhaltenen Anhydrids wurde reine, bei 147° schm. Trimethylbernsteins. gewonnen, welche, entgegen den Angaben von HELLE, mit Wasserdampf flüchtig war.

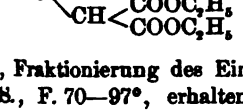
III. Trimethylbernsteinsäure aus Methylmalonsäureester u. α-Bromisobuttersäureester. Der durch Einw. von 1,3 g Na auf 10 g Methylmalonsäureester, in 14 g Xylol gelöst, entstandene Natriummethylmalonsäureester wurde 16 Stdn. mit 11,2 g α-Bromisobuttersäureester auf 180—190° erhitzt, nach Zusatz von W. die Xylollsg. im Vakuum destilliert und die Fraktion K_{45}. 175—183° mit H_2SO_4 verseift und mit Wasserdampf destilliert. Die erhaltene Trimethylbernsteins. zeigte F. 147—148° u. wurde durch Überführen in das Trimethylsuccinanil, F. 128—129°, und Trimethylsuccinanils., F. 134—135°, identifiziert.

IV. Trimethylbernsteinsäure aus Camphersäure. Die durch Oxydation

mit Chroms. aus Camphers. nach KOENIGS (**93**. II. 967) erhaltene Trimethylbernsteins. zeigte F. 145°, das daraus dargestellte Anil F. 128—129°.

V. Eigenschaften und Derivate der Trimethylbernsteinsäure. Die Trimethylbernsteins. krystallisiert in rhombischen Krystallen, welche manchmal einen verschiedenen Anblick zeigen. Verss., eine labile Form der S. oder Beimengungen nachzuweisen, waren ohne Erfolg. — Der F. aller Proben war 147—148°, wenn von 130° an schnell erhitzt wurde. Bei langsamem Erhitzen konnte derselbe bis auf 137° zurückgehen. — Bei höherer Temperatur tritt Wasserabspaltung, bei Destillation unter gewöhnlichem Druck Umwandlung in das Anhydrid ein. — 100 Tle. W. lösen 9,57 Tle. der S. Sie ist ll. in A., Ä., Chlf., Eg., Essigäther, Aceton, h. Bzl., fast unl. in CS_2 und Lg. — Elektrische Leitfähigkeit K = 0,304 bei 25°. — Bei Einw. von HCl im Rohr bei 190—200° wird die S. nicht verändert. — *Anhydrid.* Das durch Destillation bei gewöhnlichem Druck erhaltene Anhydrid hat K_{744}. 227°, K_{15}. 106—107°, F. 31°, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ll., mit Ausnahne von W. und PAe. — *Imid*, glänzende Nadeln, F. 121°, zl. in k. W., ll. in h. W. — *Salze* des Ba, Zn, Pb, Cu, Hg, Mn, Fe, Co wurden dargestellt, welche teilweise mit Krystallw. krystallisieren, teilweise amorphe, gefärbte Ndd. sind. (LIEBIG's Ann. **285**. 283—309. 15/5. Heidelberg. Univ.-Labor.) HESSE.

K. Auwers und **J. F. Thorpe**, *Über symmetrische α-α-Dimethylglutarsäuren.* I. Darst. aus Methylmalonsäureester und α-Bromisobuttersäureester. Die bei dieser Rk. entstehenden Einwirkungsprodd. wurden in verschiedener Weise untersucht und Trennungsmethoden versucht. Es ergab sich, daſs bei dieser Rk. im wesentlichen folgende Prodd. gebildet werden. 1. Sehr kleine Mengen Trimethylbernsteins. 2. Reichliche Mengen von fum. Dimethylglutars. (F. 140—141°). 3. Reichliche Mengen einer S., ca. F. 104°, die sog. n-Dimethylglutars. 4. Mäſsige Mengen von n-Dimethylbernsteins. Es konnte nicht mit Sicherheit bestimmt werden, ob nicht noch andere Prodd. bei dieser Rk. entstehen. — II. Darst. aus Dicarboxylglutarsäureester und Jodmethyl. Der Dicarboxylglutarsäureester, von nebenstehender Formel,



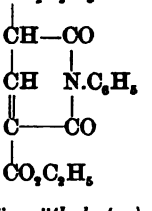
wurde nach KNOEVENAGEL (**94**. II. 737) dargestellt, K_{14}. 197—199°. Beim Erhitzen von 30,5 g Ester mit 27 g CH_3J u. 6,2 g Na in alkoh. Lsg. auf dem Wasserbad, Fraktionierung des Einwirkungsprod. u. Verseifen wurden ca. 75% der Theorie an S., F. 70—97°, erhalten. Durch Einw. von Acetylchlorid wurde das Prod. in fumaroide und maleïnoide Dimethylglutars. getrennt, andere SS. waren nicht entstanden. — III. Darst. aus α-Cyanpropionsäureester und Methylenjodid. Die nach den Angaben von ZELINSKY angestellten Verss. ergaben die in überwiegender Menge mal. Dimethylglutars. — IV. Darst. aus Methylmalonsäureester und Methylenjodid. — Diese Wiederholung der von BISCHOFF angegebenen Darstellungsweise ergab ein annähernd gleiches Gemenge der beiden Dimethylglutarss.

V. Eigenschaften der symm. Dimethylglutarsäuren und ihrer Derivate. *Die fumaroïde Säure (F. 140—141°).* Aus W. kryst. die S. in Nadeln, bei langsamer Verdunstung in monosymmetrischen Prismen, a : b : c = 0,4409 : 1 : 0,295. In 100 Tln. W. sind bei 25° 5,6 Tle. S. l. Mit Wasserdampf nur spurenweise flüchtig. Elektrische Leitfähigkeit = 0,005 93, optisch inaktiv. Bei der Destillation im Vakuum unverändert, bei langsamer Destillation unter gewöhnlichem Druck Verwandlung in das Anhydrid. Beim Erhitzen der S. mit einem Gemisch von gleichen Teilen HCl und W. auf 190—200° wird dieselbe teilweise in die isomere S. verwandelt. — *Verhalten gegen Acetylchlorid.* Sd. Acetylchlorid ist ohne Einw. auf die S., nur bei lange fortgesetztem Kochen findet Bildung des Anhydrids, F. 92—94°, statt. — *Die maleïnoide Säure* (F. 127—128°), asymmetrische Prismen, a : b : c = 0,4688 : 1 : x. Der

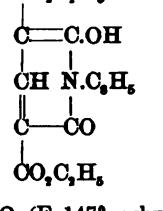
Prismenwinkel der beiden isomeren SS. ist übereinstimmend. 100 Tle. W. lösen bei 25° 4,89 Tle. der S., ebenso flüchtig mit Wasserdampf, wie die fumaroïde Modifikation, optisch inaktiv, bei der Destillation im Vakuum teilweise Umwandlung in die isomere S. Beim Erhitzen mit HCl auf 200° (Rohr) findet Umlagerung in ein Prod., F. 104 bis 105°, statt, welches durch geeignete Behandlung in fum. und mal. Dimethylglutars. zerlegt werden konnte. Schon in der Kälte wirkt Acetylchlorid anhydrisierend. — *Die sog. n-Dimethylglutarsäure (F. 102—104°).* Durch folgende Verss. wurde bewiesen, daſs dieses Prod. ein Gemisch der beiden isomeren SS. bildet. — *Äquimolekulares Gemisch der Dimethylglutarsäuren.* Es wurde durch Versuchsreihen bewiesen, daſs ein Gemisch von gleichen Teilen der beiden SS. sich wie die n-Säure verhielt, sowohl im F., als Krystallform und Löslichkeit. — *Zerlegung der Säuregemische durch Acetylchlorid.* Sowohl die bei der Darst. der Dimethylglutarss. erhaltenen Zwischenprodd. von dem F. 100—110°, als auch die durch Umlagerung der mal. S. (s. oben) erhaltene, niedrig schm. Modifikation lieſsen sich mit Hilfe des verschiedenen Verhaltens der beiden SS. gegen Acetylchlorid in die mal. und fum. Dimethylglutars. zerlegen. — *Zerlegung der Säuregemische durch die Calciumsalze.* Da bei der obigen Rk. das entstandene Anhydrid der mal. Dimethylglutars. durch eine Umlagerung entstanden sein konnte, so wurde eine Trennung des Gemisches durch andere Mittel versucht. Mit Hilfe der Ca-Salze gelang die Trennung. Die wss. Lsg. des Gemisches wurde mit $CaCO_3$ versetzt und filtriert. Das Ca-Salz der fum. S. ist schwerer l. in W., aus diesem Salz ist dann nach einmaliger Umkrystallisation reine S. zu erhalten. — *Anhydrid* der Dimethylglutarss. wird durch Umkrystallisation aus Essigäther in derben, monosymmetrischen Prismen, a : b : c = 0,925 47 : 1 : x, erhalten, F. 94—95°, K. 272°. Das Anhydrid konnte durch längeres Erhitzen nicht wie die Anhydride der hochschmelzenden Dialkylbernsteinss. in ein isomeres Anhydrid verwandelt werden. — *Imid,* durch 6 stündiges Erhitzen der eingedampften Lsg. der NH_4-Salze auf 230° und Umkrystallisation aus h. W. wurde das reine Imid, lange Nadeln, F. 173—174°, ll. in A., Aceton, Eg., Essigäther und Chlf., zll. in Ä., Bzl., wl. in PAe. u. W., unl. in CS_2 erhalten. (Liebig's Ann. **285**. 310—39. 15/5. Heidelberg. Univ.-Labor.) Hessr.

Georg Band (3. Abhandlung), *Einwirkung von Anilin auf den Diäthylester der 6-Äthoxylcumalin-3,5 dicarbonsäure und der Dicarboxylglutakonsäure.* (Mitgeteilt von Max Guthzeit.) I. Geschieht die Einw. von Anilin auf den Diäthylester der 6-Äthoxylcumalin-3,5-dicarbonsäure bei Ausschluſs von Wasser, so erhält man je nach der Zeitdauer der Rk. und den angewandten Mengen Prodd., in welchen die ringförmige Konstitution teils noch vorhanden, teils durch Zerfall des Cumalinringes aufgehoben ist. Trägt man den fein zerriebenen Ester (1 Mol.) in eine äth. Lsg. von Anilin (3 Mol.) ein, so läſst sich nach ca. 10—15 Min. das ausgeschiedene *Dicarboxylglutakonsäureestermonanil (n-Phenyl-α-α'-diketo-Δ^3-tetrahydropyridin-β-β'-di-*

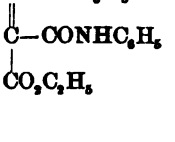
I.



II.



III.



carbonsäureäthylester), (I), $C_{17}H_{17}NO_6$ (F. 147°, schwach gelbl. Blättchen u. Schüppchen aus w. Ä., resp. aus möglichst wenig Chlf. mittels Ä.; swl. in k. Lg.; fast unl. in W.)

absaugen. Dieser Körper geht beim längeren Stehenlassen mit A. bei gewöhnlicher Temp. oder durch Kochen der alkoh. Lsg. oder durch Erhitzen auf Schmelztemp. in den isomeren *n-Phenyl-α-keto-α'-oxydihydropyridin-$\Delta^{3,5}$-β-β'-dicarbonsäureester*, (II), $C_{17}H_{17}NO_6$ (F. 197°, schneeweifse, seidenglzd. Nädelchen aus h. A.; wss. alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ intensiv rot) über.

Derivate des letzteren (F. 197°): 1. *Natriumverb.*, weifs, krystallinisch; mittels h. Na_2CO_3-Lsg. — 2. *Silbersalz*, grofsflockiger, weifser Nd., aus der Na-Verb. mittels $AgNO_3$. — 3. *Äthylverb.*, $C_{19}H_{21}NO_6$ (F. 115°, schneeweifse, seidenglzd. Nädelchen aus h. Lg.), aus dem Silbersalz mittels Jodäthyl:

$$C_{17}H_{16}NO_6Ag + C_2H_5J = C_{17}H_{16}NO_6(C_2H_5) + AgJ. —$$

4. *Dianilid* (?), $C_{25}H_{19}O_4N_3$ (F. 265°, krystallinisch; zll. in A.), mittels sd. Anilin.

Bei längerer Einw. von Anilin auf den Diäthylester der 6-Äthoxylcumalin-3,5-dicarbonsäure verringert sich die Ausbeute an obigem Anil (I), indem unter völligem Zerfall des Cumalinringes neben reichlichen öligen Nebenprodd. das *Monanilid des β-Anilinoäthylen-α-dicarbonsäureesters* (III), $C_{18}H_{18}O_5N_2$ (F. 117°, schwach gelbl. Nadeln aus h. A.; ll. in Ä., Bzl., Eg., CS_2; äufserst ll. in Chlf.) resultiert. Die Verseifung des letzteren führt zu dem *Monoanilid der β-Anilinoäthylen-α-dicarbonsäure*, $C_6H_5NHCH{=}C(CONHC_6H_5)(CO_2H)$ (F. 182,5° unter Gasentw.; farbl. Blättchen aus sd. A.), welche mit Lsgg. von Ba-, Ca-, Zn-, Pb- und Ag-Salzen weifse Ndd., z. B. von der Formel $C_{16}H_{13}N_2O_5Ag$ giebt.

Andere Arten der Darst. des Körpers vom F. 117° sind: a. Aus dem Dicarboxylglutakonsäureestermonanil (F. 147°) mittels Anilin. — b. Aus dem Dicarboxylglutakonsäureester durch Behandeln mit Anilin zunächst bei gewöhnlicher Temp. (Schütteln) und dann bei 145—150°.

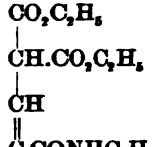
Neben dem in Ä. l. Körper vom F. 117° tritt das *Malonanilid*, $CH_2(CONHC_6H_5)_2$ (F. 222°, kleine Nadeln aus h. A.), auf, welches nach drei Methoden, nämlich aus dem Dicarboxylglutakonsäureester, aus dem Äthoxylcumalindicarbonsäureester u. aus dem Anilidoester (F. 117°) gewonnen wird.

Die Aufklärungsversuche über die Natur der öligen Nebenprodd. bei der Darst. des Dicarboxylglutakonsäureestermonanils (F. 147°) führten zu dem *Monanilidodicarboxylglutakonsäureester* (IV), $C_{19}H_{23}O_7N$ (klares, gelbes Öl), entstanden nach der Gleichung:

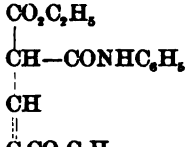
$$C_{12}H_{16}O_7 + NH_2.C_6H_5 = C_{19}H_{23}NO_7;$$

derselbe geht bei 100° in das Prod. vom F. 197° über. Der Monanilidoester bildet sich auch direkt aus Dicarboxylglutakonsäureester, aber vielleicht als isomere Verb. (V), da diese erst bei 145° das Prod. vom F. 197° liefert.

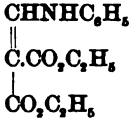
IV.



V.



VI.



Als Nebenstudium stellte Vf. aus Dicarboxylglutakonsäureester u. Anilin durch längere Einw. (8—14 Tage), resp. schneller bei höherer Temp. den *β-Anilinoäthylen-α-dicarbonsäureester* (VI), $C_{14}H_{17}O_4N$ (F. 48°, farbl. Kryställchen; RUHEMANN u. MORELL) dar, welcher durch sd. Anilin bei äquimolekularen Mengenverhältnissen in das Prod. vom F. 117° übergeführt wird.

In den gleichen Körper vom F. 117° gehen das Dicarboxylglutakonsäureimid sowohl wie auch das Äthylimid des Dicarboxylglutakonsäureesters beim längeren Stehen (8—14 Tage) mit Anilin über.

II. Hinsichtlich der Einw. von Anilin auf den Äthoxylcumalindicarbonsäureester bei Gegenwart von Wasser wurden sowohl bei Anwendung verd. essigsaurer als auch kalt gesättigter wss. Anilinlsg. dieselben Körper erhalten, nämlich obiger Körper vom F. 147° u. ölige Nebenprodd. (?). (LIEBIG's Ann. **285**. 108—53. 5/4. Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

A. Ladenburg, *Über die Spaltung der Pyroweinsäure in ihre optischen Komponenten.* Dieselbe wurde erreicht durch Überführung in das saure Strychninsalz. Nach wiederholtem Umkrystallisieren wurden gut ausgebildete, durchsichtige Krystalle, F. 186°, erhalten, und daraus eine S., F. 115°, Drehungsvermögen 7,99° (innerhalb der Beobachtungsgrenzen von 18- und 24%iger Lsg.). Aus den Mutterlaugen wurde eine linksdrehende S. isoliert von wesentlich geringerem Drehungsvermögen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1170—71. 27/5. [8/5.].) SCHMITZ-DUMONT.

Hans Stobbe, *Über die Kondensation von Ketonen mit Estern zweibasischer Säuren unter dem Einfluſs von Natriumäthylat.* Veranlaſst durch die Arbeiten von JAPP und DAVIDSON (**95**. I. 46) und von MEYENBERG (**95**. I. 1109) kündigt Vf. an, daſs er in Fortsetzung seiner früheren Arbeiten (vgl. **95**. I. 210), die Reaktionsprodd. verschiedener Ketone mit Bernstein-, Brenzwein-, Malonsäureestern untersuchen läſst, und bittet, ihm dies Untersuchungsgebiet überlassen zu wollen. Aus Malonsäureestern und Aceton sind von KARL MEYER zwei SS., FF. 74—76°, bezw. 146 bis 148°, isoliert worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1122—23. 27/5. [9/5.] Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

K. Auwers, *Bemerkungen zu der Mitteilung von A. Meyenberg: Über die Kondensation von Malonester mit Aceton.* Auch Verfasser hat, wie MEYENBERG (**95**. I. 1109), versucht, eine Nor-Camphersäure zu gewinnen, hat aber bisher noch nicht den gewünschten Erfolg gehabt. — Eine Kondensation zwischen Chloracetol u. Natriummalonsäureester gelingt selbst bei höherer Temperatur nicht, ebensowenig eine solche von Aceton mit Malonsäureester oder Cyanessigester bei Ggw. eines sekundären Amins. — Dimethylakrylsäureester vereinigt sich mit Natriummalonsäureester nach dem Schema:

$$(CH_3)_2.C:CH.CO_2R + Na.CH(CO_2R)_2 = \frac{(CH_3)_2.C.CHNa.CO_2R}{HC(CO_2R)_2},$$

aber in schlechten Ausbeuten; bessere Resultate werden mit der Kaliumverb. bei 98° erzielt. Die neue entstandene Kaliumverb. ist zunächst nicht auf Nor-Camphersäure verarbeitet worden. Der freie Tricarbonsäureester, K_{42}. 194, $D^{18,5}$. 1,064°, liefert beim Kochen mit mäſsig konz. HCl oder H_2SO_4 *β-β-Dimethylglutarsäure*, $CO_2H.CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$, F. 100—101°, welche durch Behandlung mit Acetylchlorid oder trockene Destillation in ihr Anhydrid, F. 124°, übergeht. — Dimethylakryls., in konz. HBr gelöst und bei 0° mit HBr gesättigt, liefert *β-Bromisovaleriansäure*, $(H_3C)_2.CBr.CH_2.CO_2H$, F. 73,5°. Es ist bisher nicht gelungen, diese S. zu verestern und so über dieser Verb. *β-β*-Dimethylglutars. zu erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1130—33. 27/5. [14/5.] Heidelberg. Univ.-Lab.) FROMM.

M. Fileti und **G. Ponzio**, *Umwandlung der Ketone in α-Diketone* (vgl. **94**. II. 839). Indem HNO_2 einen Teil des Ketons zu Fetts. oxydiert, verwandelt sie sich in salpetrige S., welche einen anderen Teil des Ketons in Isonitrosoketon überführt:

$$H_3C.CO.CH_2.C_5H_{11} + HNO_2 = H_3C.CO.C(NOH).C_5H_{11} + H_2O.$$

Das Isonitrosoketon wird bei derselben Rk. meist in α-Diketon u. Hydroxylamin gespalten, das Hydroxylamin zers. sich mit salpetriger S. zu Stickoxydul. Bei der Einw. von HNO_3 auf Methylbutylketon gelingt es, die intermediär entstehende Isonitrosoverb. zu isolieren. Bei der Rk. von HNO_3 mit Methyläthylketon wird auch das Dioxim des Methyläthylketons aufgefunden, Beweis, daſs Hydroxylamin im Reaktionsgemisch zugegen war. Vff. glauben, daſs die Nitrile, welche bei längerer Einw. von HNO_3 auf Ketone nach Apetz, Hell und Kitorsky entstehen, der Gleichung:

$$R.C(NOH).CO.CH_3 = R.CN + CH_3COOH$$

entsprechend gebildet werden. Neben den bisher genannten Prodd. entstehen bei der Einw. von HNO_3 auf Ketone Dinitrokohlenwasserstoffe. Es ist möglich, daſs die letzteren ihre Entstehung intermediär gebildeten Nitrolss. verdanken, wie Behrend, Schmitz und Tryller solche bei der Einw. von HNO_3 in der Kälte beobachtet haben. Die Oxydation greift stets die der CO-Gruppe benachbarte Methylengruppe und nicht die Methylgruppe an. — 5 g Keton und ein Teil der HNO_3 (D. 1,38) werden am Rückfluſskühler vorsichtig bis zum K. erhitzt, dann die Flamme entfernt u. das Gelbwerden der Fl. abgewartet. Sobald dann die gelbe Farbe in Grün oder Rot übergeht, ist es ratsam, die Rk. durch Kühlen zu mäſsigen. Ist die Rk. bei gewöhnlicher Temperatur beendet, so wird der Rest der HNO_3 hinzugefügt und eine oder zwei Minuten gekocht. Die Prodd. mehrerer Rkk. werden vereinigt u. mit W. gewaschen, u. die Diketone hierauf je nach ihrer Löslichkeit im W. oder im öligen Prod. gesucht. Bei der Oxydation des Methyläthylketons entsteht das *Diacetyl* (isoliert als Dioxim, F. 234—235°), dessen Dioxim, Essigs., NH_3 u. *Dinitroäthan*. Aus Methylpropylketon werden gewonnen *Äthylpropionyl* (in Form des Dioxims, F. 171°) und *Dinitropropan*, dessen Kaliumsalz gelbe Prismen bildet. Die Oxydation des Methylbutylketons liefert *Isonitrosomethylbutylketon*, dessen Hydrazoxim bei 129,5—130,5° schm., *Acetylbutyryl*, dessen Dioxim ganz rein bei 170—171° schm., u. *Dinitrobutan*, dessen Kaliumsalz explosiv ist. Bei der Oxydation des Methylhexylketons werden gewonnen *Dinitrohexan*, dessen Kaliumsalz beim Erwärmen verpufft, Caprons. und *Acetylcaproyl*, dessen Dioxim bei 170° schm. (J. pr. Chem. **51**. 498—510. 6/5. [März]. Turin. Univ.-Lab.) Fromm.

C. Tanret, *Über molekulare Modifikationen der Glucose.* Um die Birotation der Glucose aufzuklären, wandte Vf. die bei Unters. der Acetate gewonnenen Erfahrungen (**95**. I. 822) auch hier an. Die gewöhnliche Glucose ($[\alpha]_D = +106°$) wandelt sich beim Lösen in W. in isomere Verbb. um, welche ein niedrigeres Drehungsvermögen zeigen. Vf. unterscheidet folgende drei Modifikationen: *α-Glucose*, $[\alpha]_D = +106°$, ist die Form, in welcher die Glucose stets aus k. W. und unter gewissen Bedingungen aus A. krystallisiert. In wss. Lsg., bei kurzem Kochen oder bei 7—8 stündigem Stehen bei 15° oder bei 30 stündigem Stehen bei 0°, sofort aber bei Zusatz von 1% KOH verwandelt sich dieselbe in *β-Glucose*. — *β-Glucose*, $[\alpha]_D = +52,5°$, kann in der Kälte u. in der Wärme krystallisiert erhalten werden, durch Kochen einer konz. Lsg. auf dem Wasserbad, bis die Lsg. auf $^1/_{10}$ konz. ist. Bei Zusatz von einer groſsen Menge A., welcher auf 0° abgekühlt ist, zu einer Lsg. der Glucose in gleichen Teilen k. W. und Reiben mit einem Glasstab erhält man die *β*-Glucose krystallisiert. Bei 19° löst sich dieselbe in der Hälfte des Gemisches im W., diese übersättigte Lsg. scheidet nach einer Stunde *α*-Glucose aus. Die *β*-Glucose löst sich bei 19° in 1,5 Tln. A. von 60°, 24 Tln. A. von 90°, 62 Tln. A. von 95°, 140 Tln. A. von 99,4°, und beim Kochen in 30 Tln. A. von 99,4°.

γ-Glucose, $[\alpha]_D = +22,5°$, bildet sich beim Erhitzen der durch Schmelzen oder Abdampfen erhaltenen amorphen Glucose auf 110°. Zur Trennung von der beigemengten *β*-Glucose wird das Rohprod. in gleichen Teilen k. W. gelöst, filtriert u.

so viel absol. A. zugesetzt, daſs man eine Lsg. in 90—95%igem A. hat, beim Reiben mit einem Glasstab fällt dann die β-Glucose aus. Dieses Verf. wird mehrmals wiederholt, bis die Drehung der γ-Glucose konstant geworden ist (+22,5°). In W. verwandelt sich die γ-Glucose unter denselben Bedingungen, wie die α-Glucose in die β-Verb. Die Löslichkeit der γ-Glucose in k. A. ist ungefähr halb so groſs, wie die der β-Glucose. — Die kryoskopische Unters. der drei Glucosen ergab das gleiche Mol.-Gew. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1060—62. [13/5.*].) HESSE.

Berthelot, *Thermochemische Beziehungen zwischen den isomeren Zuständen der gewöhnlichen Glucose.* Vf. hat die von TANRET (vorst. Referat) dargestellten drei Modifikationen der Glucose thermochemisch untersucht. Die durch Bestimmung der beim Lösen einer bestimmten Menge der Glucose in einer bestimmten Menge W. entwickelten Wärmemenge, sowie der Wärmemenge, welche entwickelt wird, wenn zu dieser Lsg. ein bestimmtes Vol. verd. NaOH gegeben wird, erhaltenen Resultate sind folgende:

	Lösungswärme	Durch Einw. von $^5/_2$ NaOH auf die Lsgg. entw. Wärme	Summe beider Rkk.
	Cal.	Cal.	Cal.
α-Glucose ($[\alpha]_D$ = 106°) .	−2,15	+3,60	+1,45
β-Glucose ($[\alpha]_D$ = 52,5°) .	−0,96	+3,96	+3,00
γ-Glucose ($[\alpha]_D$ = 22,5°) .	−1,42	+3,75	+2,33

Hieraus folgt, daſs bei der Umwandlung von α-Glucose in β-Glucose −1,55 Cal., bei Umwandlung von γ-Glucose in β-Glucose −0,67 Cal. absorbiert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1019—23. [13/5.*].) HESSE.

A. R. Ling u. **J. L. Baker**, *Über Oktacetylmaltose.* Es wird konstatiert, daſs die von HERZFELD neuerdings (**95**. I. 874) über Oktacetylmaltose gemachten Angaben mit denen der Vff. (**95**. I. 598) übereinstimmen, und daſs die von jenem geforderte genaue Bestimmung der Acetylgruppen von ihnen bereits ausgeführt wurde. Vff. verwerfen mit LANDOLT die Anwendung von Polarisationsapp. mit Quarzkeilkompensation und ziehen aus ihren Verss. den Schluſs, daſs der RIMBACH'sche Faktor je nach Art des Lösungsmittels u. der Konzentration für Oktacetylmaltose zu variieren scheint. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1019—21. 13/5. [18/4.] Chem. Lab. d. London Beetroot Sugar Association.) SCHMITZ-DUMONT.

W. E. Stone und **D. Lotz**, *Der Zucker der Agave Americana.* MICHAUD und TRISTAN haben (**93**. I. 27) angegeben, daſs sie aus Agave Americana einen krystallisierbaren inaktiven Zucker erhalten hätten, den sie „Agavose" nannten. Die Eigenschaften dieses Zuckers stimmen, abgesehen von der angeblichen Inaktivität, so nahe mit denen des Rohrzuckers überein, daſs die Identität wahrscheinlich war. Die Vff. haben den frischen Saft der Agave isoliert u daraus keinen anderen krystallisierenden Zucker erhalten als Rohrzucker. Da MICHAUD und TRISTAN von der Existenz desselben im Agavesaft nichts berichten, so ist anzunehmen, daſs der von ihnen untersuchte Zucker Rohrzucker war. (Amer. Chem. J. **17**. 368—71. Mai. Purdue. Univ.) BODLÄNDER.

Gaston Rouvier, *Fixierung von Jod durch die Kartoffelstärke.* In gleicher Weise, wie früher (**92**. I. 740; **93**. II. 935; **94**. I. 895) die Bindung des Jods durch Getreide- und Reisstärke festgestellt worden war, bestimmte Vf. die Fixierung des Jods durch Kartoffelstärke. Die erhaltenen Resultate waren folgende: 1. Bei groſsem Überschuſs von J wird durch Kartoffelstärke 18,6 % J gebunden. Das gebundene

Jod reagiert mit Natriumhyposulfit. — 2. Die zur Umwandlung der Stärke in Jodid gerade notwendige Menge Jod betrug 13,5% (für Getreide- und Reisstärke 8,9%). — 3. Bei allmählicher Vermehrung der Menge J, welche zu einer gleichen Menge Stärke hinzugefügt wird, wird der Jodgehalt beständig gröfser, bis zum Maximalgehalt von ca. 18,6%. — Die Kartoffelstärke zeigt also gegenüber J ein anderes Verhalten, als wie die sich gleich verhaltenden Getreide- und Reisstärken. — Es sollen andere Stärkesorten vom gleichen Gesichtspunkte aus untersucht werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1179—80. [27/5.*].) HESSE.

E. C. C. Baly u. **J. C. Chorley**, *Einwirkung von Salpetersäure auf die Lignocellulosen.* CROSS und BEVAN haben in ihrer kürzlich erschienenen Monographie: „Cellulose", gezeigt, dafs die Lignocellulosen keine Gemische aus Cellulose und inkrustierenden Substanzen sind, sondern ätherartige Verbb. der Cellulose mit der Nichtcellulose. Die Vff. wollten feststellen, welche von den Gruppen der Lignocellulose bei Behandlung mit Salpeters. zuerst angegriffen werden. Es wurden 10 g Buchenholz mit 35 ccm 9,64%ig. HNO_3 auf dem Wasserbade digeriert, und die gasförmigen Reaktionsprodd., sowie der Rückstand wurden untersucht. Die Einzelheiten der analytischen Methoden, sowie die Versuchsdaten und die Berechnung werden ausführlich besprochen. Nach Abzug der geringen, in dem evakuierten Digestionskolben zurückgebliebenen Mengen Luft enthielten die gasförmigen Reaktionsprodd.:

N_2	N_2O	NO	NO_2	HCN	CO_2	CO	
18,3	9,4	9,3	33,2	8,3	17,2	4,3	Volumproz.,

worin 0,77 g Stickstoff u. 0,184 g Kohlenstoff enthalten waren. Die Ggw. von Blaus. beweist, dafs vorübergehend eine Anlagerung des Stickstoffs der Salpeters. an den Kohlenstoff stattfindet. Der Rückstand enthielt vom Gewicht des Holzes 48% als reine Cellulose, 11,8% an flüchtigen als Essigs. berechneten und hauptsächlich aus dieser bestehenden SS., 3,84% Oxals. u. 26,16% lösliche Derivate der Nichtcellulose. Letztere bildeten einen gelben, gummiartigen Rückstand, aus dem keine reinen Produkte isoliert werden konnten, u. welcher Furfurol lieferte, also die Haupteigenschaft des nicht aus Cellulose bestehenden Restes der Holzsubstanz besitzt. Die Vff. schliefsen hieraus, dafs die Lignocellulose besteht aus 4 Mol. Cellulose, $C_6H_{10}O_5$, 1 Mol. Pentosan, $C_5H_{10}O_5$, und 1 Mol. $C_{19}H_{18}O_8$, welches eine Keto-R-hexengruppe, $C_6H_8O_2$, enthält. Unter Vernachlässigung des in NO_2 und NO zerfallenen Teiles der Salpetersäure erfolgt die Abgabe des Sauerstoffes aus der Salpetersäure nach der Gleichung:

$$6HNO_3 = 3H_2O + 2N_2 + N_2O + 14O.$$

Die Keto-R-hexengruppe zerfällt in 2 Mol. Essigs. und 4 Mol. Oxalsäure, von welcher ein Teil weiter in CO_2 und CO zerfällt. Die Cellulose wird unverändert abgeschieden. (Chem. News **71**. 226—28. 10/5. London, Lab. von CROSS und BEVAN.) BODLÄNDER.

F. Jean, *Darstellung von Äthylamin durch Reduktion von Aldehydammoniak.* Diese von TRILLAT und FAYOLLAT beschriebene Darst. giebt nach folgender Modifikation sehr bequem gegen 30% des Aldehydammoniaks als Äthylamin: 10 g frisch bereiteter Aldehydammoniak werden mit etwas W. u. 20 g Zn-Staub in einen Kolben gebracht und im Laufe von 10 Min. 150 g verd. HCl (1 konz. + 3 W.), hierauf binnen weiteren 10 Min. 20 g konz. HCl zugegeben. Für gute Kühlung ist zu sorgen. Nach Verlauf von ¾ Stdn. wird ½ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, ein grofser Überschufs Soda bis zur Leg. des Zn-Nd. zugesetzt und das Äthylamin durch lebhaften Dampfstrom abdestilliert. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 474.) SCHMITZ-D.

Georg Baumann, *Über ein Dimethyl- und ein Methyläthylglyoxalidin sowie über die Spaltung des Propylendiamins in seine beiden optischen Isomeren. 1.4-*

Dimethylglyoxalidin, $C_5H_{10}N_2$, dargestellt nach dem Verf. von LADENBURG (**95**. I. 25) durch Destillation von Propylendiaminchlorhydrat mit 2 Mol. essigsaurem Na, schwachgelbliche Fl., K_{22}. etwa 125°, ll. in den gebräuchlichen Mitteln, sehr hygroskopisch; HCl- u. HBr-Verb. wurden nur als sehr hygroskopische Sirupe erhalten, die harnsaure Verb. krystallisiert immer mit Harns. gemischt; Benzoylverb. harte, weiſse M., F. 197°, unl. in W., ll. in h. A.; $(C_5H_{10}N_2HCl)_2PtCl_4$ hellgelbe Blättchen, F. 197—198°; $C_5H_{10}N_2.HCl.AuCl_3$ hellgelbe Blättchen, F. 175°; $C_5H_{10}N_2.HCl.6HgCl_2$ weiſse, prismatische Blättchen, F. 176°; $C_5H_{10}N_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$ gelbe, rhomboedrische Säulchen, F. 140°. — *Diacetylverb. des Propylendiamins*, $C_3H_6(NH.C_2H_3O)_2$, schon von STRACHE (**88**. 1304) erhalten, weiſse Nädelchen, F. 139°, K_{18}. 190°, erhalten als Nebenprod. der vorigen Verb. — *4-Methyl-1-äthylglyoxalidin*, $C_6H_{12}N_2$, erhalten durch Destillation von Propylendiaminchlorhydrat mit propionsaurem Na, flüssig, K_{22}. 130°, ll. in W.; HCl-, HBr- u. harnsaures Salz von gleichem Charakter wie bei dem Dimethylglyoxalidin; Benzoylverb. harte, weiſse M., F. 205°; $C_6H_{12}N_2.HCl.AuCl_3$, Nädelchen, F. 125°, l. in h. W.; $(C_6H_{12}N_2.HCl)_2PtCl_4$, säulenförmige Krystalle, bei 185° etwas zers., F. 188°; $C_6H_{12}N_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$, gelbe Nadeln, F. 132°; $C_6H_{12}N_2.HCl.5HgCl_2$, weiſse Täfelchen, F. 172°. *Dipropionylverb. des Propylendiamins*, weiſse Nädelchen, F. 165°, K_{20}. 190°, erhalten als Nebenprod. der vorigen Verb. — *4-Methylglyoxalidin* bildete sich bei Destillation von Propylendiaminchlorhydrat mit ameisensaurem Na; konnte nicht rein erhalten werden; $C_4H_8N_2.HCl.AuCl_3$, gelbe Kryställchen, F. 166—168°, swl. in W.

Spaltung des Propylendiamins in seine beiden optischen Isomeren wurde erreicht durch Umkrystallisieren des weinsauren Salzes. Krystalle, F. 141°, gaben die Base, D_4. 0,911 86, mit dem Drehungsvermögen — 20,957°, ll. in W., Chlf., CCl_4, unl. in Ae.; Pikrat, gelbe Kryställchen, F. 237°, bei 222° beginnt teilweise Zers., l. in h. W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1176—80. 27/5. [8/5.] Chem. Labor. d. Univers. Breslau). SCHMITZ-DUMONT.

E. Klingenstein, *Über Äthyl- und Propylglyoxalidin. Äthylglyoxalidin*, $\begin{matrix}CH_2.N\\ \\ CH_2.NH\end{matrix}\!\!>\!C.C_2H_5$, bildet sich bei Destillation von Äthylendiaminchlorhydrat mit Natriumpropionat, weiſse, strahlige Krystallmasse, sehr hygroskopisch, K_{25}. 144—148°. Salze: Chlorhydrat, $C_5H_{10}N_2.HCl$, sehr zerfließliche, farblose Tafeln; Bromhydrat, weiſses, sehr hygroskopisches Pulver; Golddoppelsalz, $C_5H_{10}N_2.HCl.AuCl_3$, gelber, flockiger Nd., F. 171—172°; Platindoppelsalz $(C_5H_{10}N_2.HCl)_2PtCl_4$, groſse, gelbrote Prismen, F. 198° unter zers., ll. in W.; $C_5H_{10}N_2.HCl.5HgCl_2$, schweres, sandiges Pulver, F. 169—171°, l. in W.; Pikrat, $C_5H_{10}N_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$, gelber Nd., F. 134—136°, l. in h. W.; harnsaures Salz, wird durch W. teilweise in die Komponenten gespalten, so daſs es durch Umkrystallisieren nicht rein gewinnbar; Benzoylverb., $C_{12}H_{14}N_2O$, F. 240—242° unter vorhergehender Bräunung. *Dipropionyläthylendiamin*, $C_8H_{16}N_2O_2$, F. 160—162°, K_{25}. 220—230°, entsteht neben der vorigen Verb. — *Propylglyoxalidin*, $C_5H_5N_2.C_3H_7$, bildet sich analog aus Äthylendiaminchlorhydrat u. Natriumbutyrat, wasserhelle Fl., erstarrt in der Kälte, sehr hygroskopisch, K_{22}. 134—140°. Salze: $C_6H_{12}N_2.HCl$, äuſserst zerfließliche, weiſse Substanz: Bromhydrat hat die gleichen Eigenschaften; $C_6H_{12}N_2.HCl.AuCl_3$, l. in h. W., F. 126—127°; $(C_6H_{12}N_2.HCl)_2PtCl_4$, rote Prismen, ll. in W., F. 162—164°; $C_6H_{12}N_2.HCl.5HgCl_2$, F. 163—165°; $C_6H_{12}N_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$, lange Nadeln, F. 124—126°; harnsaures Salz, $C_6H_{12}N_2.C_5H_4N_4O_3$, mkr. Nadeln, wird zwischen 200—300° zu einer schwarzen M. — *Dibutyryläthylendiamin*, $C_{10}H_{20}N_2O_2$, als Nebenprod. der vorigen Verb. erhalten, K_{22}. etwa 230°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1173—76. 27/5. [8/5.] Chem. Labor. d. Univers. Breslau). SCHMITZ-DUMONT.

H. Van Erp, *Über die aliphatischen Nitramine*. Vf. stellte folgende Verbb.

dar: Butylverbb. *Ditertiärbutylharnstoff*, $C_9H_{20}N_2O$, weifses, mikrokrystallines Pulver, sublimiert, ohne zu schmelzen, bei 250°, unl. in W., l. in A. u. Ae. — *Normale Butylurethane:* Methyl — $C_4H_9NH.CO_2CH_3$, farblose, schwach riechende Fl., K_{15}. 92°, E. — 18.5 bis — 17.5°, D_{15}. 0,974. Äthyl — $C_4H_9NH.CO_2C_2H_5$, farblose Fl., von Apfelgeruch, K_{15}. 100° E. — 22,5°, D_{15}. 0,951. — *Sekundäre:* Methyl — farblose, schwach riechende Fl., K_{16}. 83°, bei — 70° wird es gelatinös, D_{15}. 0,972. Äthyl, farblose Fl., K_{15}. 89,8°, F. — 14°, D_{15}. 0,9495. — *Isobutylurethane*, Methyl — angenehm riechende Fl., K_{18}. 89°, F. — 23,5 bis — 21°, D_{15}. 0,9695. Äthyl —, K_{17}. 96°, wird bei — 65° sehr dickfl., D_{15}. 0,9465. — *Tertiäre:* Methyl —, Krystallin, sehr stark minzenartig riechend, F. 26,75—27,25°, K_{17}. 63,3°. Äthyl —, Krystallin, stark minzenartig riechend, F. 20,5—22°, K_{16}. 72°. — *Normale Nitrobutylurethane:* Methyl — $C_4H_8N(NO_2).CO_2CH_3$, fast farblose, schwach angenehm riechende Fl., F. — 35,25 bis — 34,25°, D_{15}. 1,119. Äthyl — fast farblose Fl., schwach aromatisch riechend, verdickt sich bei — 70°, D_{15}. 1,1055. — *Sekundäre:* Methyl — schwach gelbliche Fl. von ätherartigem Geruch, verdickt sich bei — 70°, D_{15}. 1,1355. Äthyl — D_{15}. 1,094, im übrigen wie die Methylverb. — *Isobutylnitrourethane:* Methyl — fast farblose Fl. von aromatischem Geruch, F. 2°, D_{15}. 1,144. Äthyl — zeigt die gleichen Eigenschaften, D_{15}. 1,101, wird bei — 75° etwas dickflüssiger. — *Tertiäre* liefsen sich nicht isolieren. — *Normales Butylnitramin*, $C_4H_9NH.NO_2$, farblose, dickliche Fl., D_{15}. 1,0665, F. — 0,5°, wl. in W., färbt Lackmus rot, ll. in Alkali- u. Alkalicarbonat-Lsg. Verb. mit NH_3, weifse Schuppen; K-Salz, kleine Täfelchen, ll. in W. Ba-Salz, glänzende Schuppen; Ag-Salz, doppelbrechende, mkr. kurze Prismen; Methylverb. (α)$C_4H_9.CH_3.N.NO_2$, farblose Fl., K_{15}. 107,75°, riecht nach minze. (β. ?) zeigt ganz verschiedenen Geruch. — *Sekundäres Butylnitramin*, sehr schwach riechende Fl., D_{15}. 1,066, F. — 34,5° bis — 33°. K-Salz, nur als ölige Substanz erhalten; Na-Salz, in gelatinöser Form erhalten; Ag-Salz, verwachsene Nadeln; Ba-Salz aus A. in bündelartig verwachsenen Nadeln erhalten. — *Isobutylnitramin*, weifse krystalline M., F. 32,2°, schwach nach Fett riechend. Verb. mit NH_3, weifse, glänzende Schuppen; K-Salz, glänzende Schuppen, enthält W., das schon über H_2SO_4 entweicht; Na-Salz, sehr zerfliefsliche M.; Ag-Salz, weifser, voluminöser Nd., etwas l. in h. W.; Methylver. (α), farblose Krystalle, stark nach Minze riechend, F. 22,4°, K_{17}. 104°, unl. in W., ll. in A. u. Ä.; (β)-Verb., pikant riechende Fl., K_{17}. 63—66°.

Hexylverbb. *Normales Hexylamin* löst sich nur in beschränktem Mafse in W., giebt mit Monobromdinitrobenzol *Dinitrohexylanilin*, gelbe, lange Nadeln, F. 38,25—39,25°, ll. in A., Bzl., CS_2, Ä., Chlf.; mit Monochlorpikrins. entsteht analog *Trinitrohexylanilin*, mikrokrystallin, F. 70°, aus CS_2 krystallisiert es in schönen, gelben Tafeln (wurde gemessen), wl. in Ä. u. PAe., ll. in A., Bzl., CS_2, Chlf. — *Äthylurethan des normalen Hexylamins*, $C_6H_{13}NH.CO_2C_2H_5$, farblose, dickliche Fl., K. 232—234°, D_{15}. 0,915. *Das entsprechende Nitrourethan*, $C_6H_{13}N(NO_2).CO_2C_2H_5$, ist eine farblose, angenehm riechende Fl., D_{15}. 1,062, zers. sich auch bei Destillation in Vakuum, erstarrt bei — 60° porzellanartig. — *Normales Hexylnitramin*, $C_6H_{13}NH.NO_2$, fast farblose, nach Fett riechende Fl., D_{15}. 1,014, F. 5,5—6,5°, swl. in W., mit A. u. Ä. in jedem Verhältnis mischbar. NH_3-Verb. weifse Schuppen, ll. in W.; K-Salz, feine weifse Nadeln; Ag-Salz, feine Schuppen; Co-Salz, violette Blättchen. — Einw. verd. H_2SO_4 auf Hexylnitramin: Beim Kochen mit 2%iger H_2SO_4 wird das Nitramin gespalten unter Bildung von Hexen CH_3-$(CH_2)_3$-$CH = CH_2$, zwei isomeren Hexylalkoholen u. einem Dihexyläther. — Einw. von Alkalilsg. auf einige Nitramine. Hexylnitramin sowie Monomethyl-, -äthyl-, -propylnitramin werden durch kochende Alkalilsg. nicht verändert, während von den neutralen Nitraminen die CH_3 haltigen [Dimethyl- u. Methylbutylnitramin] zers. werden unter Bildung von primärem Amin, Ameisens. u. N_2O_3. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**. 1—55 u. Dissertation 1894. Leiden). SCHMITZ-DUMONT.

A. Brochet und **R. Cambier**, *Darstellung von Methylamin.* Zur Gewinnung gröfserer Mengen dieser Base giebt Vf. folgendes Verf. an. In einem mit Rückflufskühler u. Thermometer versehenen Kolben von 3 l Inhalt werden 2 kg Formaldehyd (40%ige Lsg.) mit 1 kg Salmiak langsam auf 40° erhitzt. Nachdem lebhafte Rk. eingetreten ist, wird mit Erhitzen aufgehört. Es destilliert dann Methylal über. Dann wird allmählich auf 95° erhitzt, es destilliert bis dahin eine Fl. über, welche 60—70% Methylal enthält. Der Rückstand wird dann bis zur Krystallisation von Salmiak konz. Nach dem Abkühlen wird das vollständig ausgeschiedene NH_4Cl abgesaugt, durch Abdampfen des Filtrats erhält man das rohe Methylaminchlorhydrat, welches durch Umkrystallisieren aus absol. A. rein erhalten wird. Die alkoh. Lgg. enthalten noch Methylaminchlorhydrat, welches durch Trimethylaminchlorhydrat verunreinigt ist. — *Eigenschaften des Methylaminchlorhydrats*, F. 210°, K_{15}. 225—230° (unzers.), ll. in W., w. A., wl. in k. A.

Darstellung von Trimethylaminchlorhydrat. Dasselbe entsteht nach Ploechl beim Erhitzen von NH_4Cl mit einem grofsen Überschufs von Formaldehyd. Dasselbe kann auch durch Erhitzen von Trimethyltrimethylentriaminchlorhydrat oder von dem aus drei Methylaminen bestehenden Handelsmethylaminchlorhydrat durch Erhitzen mit Formaldehyd erhalten werden. Das Trimethylaminchlorhydrat ist nach dem Umkrystallisieren vollkommen geruchlos, nimmt aber nach einiger Zeit infolge Zers. einen Geruch an. Dasselbe ist weniger l. in A. u. W. wie das Methylaminchlorhydrat, F. gegen 208°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 533—37. 20/5.) Hesse.

William A. Tilden und **M. O. Forster**, *Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Amide.* Bei der Einw. von Nitrosylchlorid auf Amide wird meist die NH_2-Gruppe durch ein Atom Chlor ersetzt, da aber gleichzeitig ein Molekül W. entsteht, so wird das Chlorid mehr oder minder vollständig in die entsprechende S. verwandelt. Es verhalten sich so: Acetamid, Benzamid, Malonamid, Oxams., Harnstoff u. Urethan. Glykokoll und Asparagin geben die entsprechenden chlorhaltigen SS. Oxamid wird bis zu 100° gar nicht von Nitrosylchlorid angegriffen, und Gleiches gilt für Oxanilid, Hippurs., Succinimid und Phtalimid. Der Umstand, dafs Glykokoll und Asparagin ihre Amidogruppe gegen Chlor austauschen, spricht gegen die Auffassung dieser Verbb. als cyklische, welche Sakurai ausgesprochen hat. (Chem. News **71**. 239. 17/5.; London Chem. Soc. [25/4.*].) Bodländer.

William A. Tilden und **B. M. C. Marshall**, *Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Asparagin und Asparaginsäure; Bildung linksdrehender Chlorbernsteinsäure.* Bei der Einw. von Nitrosylchlorid auf die Lsg. von Asparagin in Chlorwasserstoff entsteht eine linksdrehende Chlorbernsteins. Dieselbe krystallisiert in kurzen glänzenden Prismen, F. 174° unter Zers., $[\alpha]_D$ —19,67° bei gewöhnlicher Temperatur. F. ist sehr nahe dem F. der von Walden aus Äpfels. erhaltenen rechtsdrehenden Chlorbernsteins., welche $[\alpha]_D$ + 20,6 bis + 20,8° besitzt. Vielleicht ist die geringere Drehung der linksdrehenden S. auf deren teilweise Zers. in wss. Lsg. in HCl und Fumars. zurückzuführen. Das Silber- und Kupfersalz der S. sind in W. fast unl. (Chem. News **71**. 239. 17/5.; London Chem. Soc. [25/4.*].) Bodländer.

E. Duvillier, *Über Dimethylamido-α-capronsäure*, zur Darstellung wird 1 Mol. Brom-α-caprons. mit einer wss. Lsg. von etwa 3 Mol. Dimethylanilin im geschlossenen Rohr bei 100° erhitzt. Aus dem mit $Ba(OH)_2$ im Überschufs versetzten Prod. wird der Überschufs an Dimethylanilin abdestilliert, dann die S. durch H_2SO_4 vom Ba durch Ag_2O von HBr getrennt, zur Reinigung durch Digerieren mit frischem $Cu(OH)_2$ in das Cu-Salz übergeführt u. aus diesem nach einmaligem Umkrystallisieren durch H_2S frei gemacht. $C_8H_{17}NO_2 + 2H_2O$ büschelförmig verwachsene Nadeln, W. entweicht bei 110°, ll. in W. u. A., unl. in Ä., schmilzt u. verflüchtigt sich unter Zers., löst weder ZnO, noch CdO zu Salzen. — $(C_8H_{17}NO_2.HCl)_2PtCl_4$, kleine, klino-

rhombische, orangerote Prismen, ll. in W. u. A., F. 108° unter geringer Zers. — $C_9H_{17}NO_2.HCl.AuCl_3$, gelbe Täfelchen, wl. in W. u. Ä., ll. in A. — $[C_6H_{16}NO_2)_2Cu+H_2O$, kleine, blaue Täfelchen, F. 110° zu tiefblauer Fl., das W. entweicht bei 100°, wl. in W., ll. in A., die wss. Lsg. scheidet bei 80° Cu ab. (Bull. Soc. Chim. Paris. [3] **13**. 484–87].

SCHMITZ-DUMONT.

L. Simon, *Einwirkung primärer aromatischer Basen auf die Pyruvinsäureester.* Die Äthyl-Isoamyl-Allyl-Benzylester der Pyruvins. wurden in der für die Gewinnung Amylesters angegebenen Weise gewonnen. In alkoh. Lsg. bilden diese Ester mit den primären, aromatischen Basen Kondensationsprodd., unl. in W., l. in w. A., wl. in Ä., Bzl. und Chlf. Diese Verbb. scheinen sich im Sinne folgender Gleichung zu bilden:

$$CH_3CO.COOR + CH_3CO.COOR + (C_6H_5NH_2)_2 = CH_3-\underset{\underset{N.C_6H_5}{\|}}{C}-CO-CH_2-\underset{\underset{N.C_6H_5}{\|}}{C}-COOR + 2H_2O + C_2H_5OH.$$

(Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 514. 20/5. [22/3.*].)

HESSE.

P. A. Trübsbach, *Die Affinitätsgröſsen der Ureïde und Isonitrosoverbindungen.* Es wurde die Leitfähigkeit folgender Verbb. in wechselnden Verdünnungen untersucht: Carbamid, Thioharnstoff, Äthylencarbamid, Hydantoin, Parabans., Carbamidoxalat, Oxalurs., Methylparabans., Methylcarbamidoxalat, Dimethylparabans., Thioparabans., Thiocarbamidoxalat, Barbiturs., Natriumbarbiturat, Dinatriumbarbiturat, Nitrobarbiturs., Natriumnitrobarbiturat, Dichlorbarbiturs., Dibrombarbiturs., Dialurs., Alloxantin, Alloxan, Methylalloxan, Dimethylalloxan, Methyluranil, Thiomethyluranil, Thiomethyluracilnatrium, Imidomethyluracil, Brommethyluracil, Chlormethyluracil, Nitromethyluracil, Nitrouracilcarbons. und deren Natrium- u. Dinatriumsalz, Nitrouracil, Acetoxim, Phenylmethylketoxim, Chinonoxim, α-Nitroso-α-naphtol, α-Nitroso-β-naphtol, α-Nitroso-β-naphtol und β-Nitroso-α-naphtol. Die Parabans. zers. sich in wss. Lsg. ziemlich schnell zu Carbamidoxalat; sie reagiert im unsers. Zustande neutral und sollte richtiger als Oxalylharnstoff bezeichnet werden. Langsamer erfolgt die Hydrolyse der Methylparabans.; die Dimethylparabans. ist beständig und wird auch beim Kochen nicht zers. (Z. Physik. Chem. **16**. 708—28. 30/4. Leipzig. Physik.-chem. Laboratorium.)

BODLÄNDER.

E. Duvillier, *Über Äthylhydantoinpropionsäure.* Äthylamidopropions. mit ihrem halben Gewicht Harnstoff 12 Stunden auf 125° erhitzt, giebt nach folgender Gleichung *Äthylpropiohydantoin* (Äthyllaktylharnstoff):

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH.NH.C_2H_5 \\ COOH \end{array} + \begin{array}{l} NH_2 \\ CO \\ NH_2 \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ CH.N.(C_2H_5) \\ CO\text{——}NH \end{array}\!\!>CO + NH_3 + H_2O$$

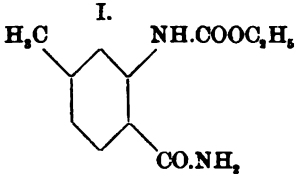
Durchsichtige, rhombische Tafeln, sehr zerfließlich, ll. in W., A., Lg., wl. in Ä.; durch Kochen mit $Ba(OH)_2$-Lsg. wird die Verb nicht in die entsprechende Hydantoins. übergeführt. Diese S. ließs sich gleichfalls nicht gewinnen aus dem neutralen Sulfat der Äthylamidopropions. durch Einw. von KCy. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **13**. 487—90).

SCHMITZ-DUMONT.

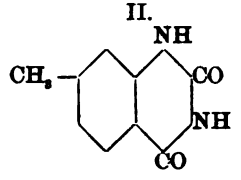
St. von Niementowski, *Derivate des m-Methyl-o-uramidobenzoyls.* o-Amido-p-toluylamid, F. 146°, reagiert freiwillig mit chlorameisensaurem Äthylester unter Bildung von *Carboxäthyl-o-amido-p-toluylamid* (I.), F. 171°, sll. in A., Ä., Chlf., Bzl., Aceton, wl. in W., welches durch Erhitzen für sich (180°) oder durch Auflösen in h. Alkalien u. Ausfällen mit SS. in *m-Methyl-o-uramidobenzoyl* (II.), F. 317°, übergeht.

Das m-Methyl-o-uramidobenzoyl wird durch 4 Tle. HNO_3 (D. 1,53) bei 30—40° in *Nitro-m-methyl-o-uramidobenzoyl*, F. 326°, übergeführt, dessen Ammonium- u. Kaliumsalze in W. ll. sind, und welches durch Zinn u. HCl in *Amido-m-methyl-o-uramidobenzoyl*, F. 308°, verwandelt wird. Von dieser Amidoverb. hat Vf. Chlorhydrat,

I.

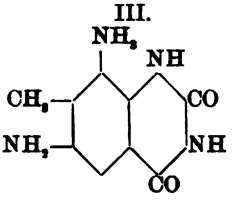


II.

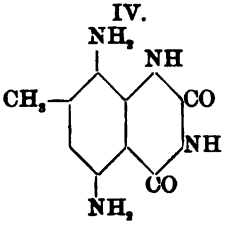


Sulfat und Nitrat dargestellt. Kocht man bei der Nitrierung so lange, als noch Stickoxyddämpfe entweichen, so entsteht *Dinitro-m-methyl-o-uramidobenzoyl*, F. 294°, dessen Ammoniumsalz mit $3H_2O$ krystallisiert, dessen Natrium- und Bariumsalze in Nadeln krystallisieren, und welches durch Zinn und HCl in *Diamido-m-methyl-o-*

III.



IV.



uramidobenzoyl, F. 333°, übergeführt wird. Von diesem Diamin werden ein Chlorhydrat, ein Sulfat, ein Nitrat u. ein Diacetylderivat, F. über 345°, dargestellt. Aus der Bildung des letzteren Prod. u. aus dem Ausbleiben der Imidazolbildung schliefst Vf., dafs dem Diamin nur eine der Formeln III. oder IV. zukommen kann. (J. pr. Chem. **51**. 510—17. 6/5. [April]. Lemberg.) FROMM.

N. Zelinsky, *Zur Kenntnis des Hexamethylens*. Verfasser wiederholte die Arbeit von BAEYER (**94**. I. 496). Aus dem Hexamethylenketon wurde der Alkohol, aus diesem das Jodid des KW-stoffes gewonnen u. hieraus C_6H_{12} dargestellt: 1. durch Reduktion der alkoh. Lösung mit Zn und HCl; 2. durch Erhitzen mit HJ im geschlossenen Rohr. Das nach 1. erhaltene Präparat zeigte K_{740}. 81—82°, D. 0,7764, nach 2. K_{758}. 77—78°, D. 0,7629; beide wurden durch HNO_3 u. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, durch ein Gemisch der beiden SS. völlig gel.; die Molekularrefraktion ist für beide gleich, 27,71 u. 27,75; die Brechungsindizes sind wesentlich verschieden n^{20}_{Na} für (1.) = 1,4258, für (2.) = 1,4185. Demnach liegt in (2.) wahrscheinlich ein durch HJ bei hoher Temperatur verändertes, bezw. isomerisiertes Hexamethylen vor. Die Reduktion mit HJ ergab gleichzeitig ein hochsiedendes Kondensationsprod. des Hexamethylens. Fraktion 200—340° zeigte D_{20}. 0,8813, Konsistenz u. Geruch ähnlich den hochsiedenden Naphtafraktionen; die Analyse ergab annähernd $C_{6n}H_{10n+2}$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1022—25. 13/5. [2/5.]. Labor. d. Univers. Moskau.) SCHMITZ-DUMONT.

Delépine, *Hexamethylenamin* (Forts. v. **95**. I. 950). *Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin*. Hexamethylenamin reagiert mit salzsaurem Phenylhydrazin in wss. Lsg. nach der Gleichung:

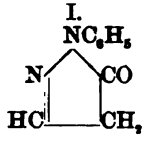
$$C_6H_{12}N_4 + 4C_6H_5NH.NH_2.HCl = 2(C_6H_5N_2)_2(CH_2)_3 + 4NH_4Cl.$$

Erwärmen der Lsg. auf 60—70° beschleunigt die Ausscheidung des Reaktionsprod., das sich als das *Anhydroformaldehydphenylhydrazin* von WELLINGTON u. TOLLENS, F. 183°, erwies. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 492—94.) SCHMITZ-DUMONT.

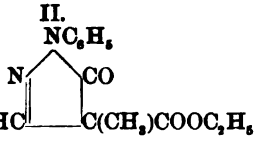
Delépine, *Hexamethylenamin* (Forts. v. vorst. Ref.). *Verbindungen mit Quecksilberchlorid und Jodid.* $C_6H_{12}N_4.2HgCl_2.H_2O$ bildet sich als krystalliner Nd. bei Zusatz von wss. $HgCl_2$-Lsg. zur wss. Lsg. des Amins; weifse Nädelchen, färbt sich bei 170°, schmilzt bei 208° schlecht zu einer graugelben M. Die Verb. addiert bei gewöhnlicher Temperatur noch 2 Br unter Bildung eines gelben, kaum nach Br riechenden Pulvers. — $C_6H_{12}N_4.HCl.2HgCl_2.H_2O$ bildet sich analog bei Anwendung salzsaurer Lsgg.; weifse Nadeln, F. 165°, erstarrt bei gesteigerter Temperatur, färbt sich bei 200° u. schmilzt nochmals gegen 210° als graugelbe M.; diese Verb. addiert gleichfalls Br. — $C_6H_{12}N_4.2HgCl_2.H_2O + NH_4Cl.HgCl_2.H_2O$ fällt in weifsen, prismatischen Krystallen aus beim Erkalten der heifsgemischten Lsgg. des Amins u. NH_4Cl einerseits mit konz. h. Lsg. von $HgCl_2$ u. NH_4Cl andererseits. Diese Verbb. mit $HgCl_2$ verlieren bei 100° kein W., mit W. längere Zeit gekocht, werden sie zers. unter Bildung von Formaldehyd u. HgO. — $C_6H_{12}N_4.2HgJ_2.H_2O$ entsteht bei Zusatz von Kaliumquecksilberjodid-Lsg., welche Essigs. enthält (Tanret's Reagens), zur wss. Lsg. des Amins und Kochen bis zur Lsg. des entstandenen Nd., schöne, goldgelbe Schuppen, F. 165°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 494–97.) Schmitz-Dumont.

S. Ruhemann und **R. S. Morrell**, *Bemerkungen bezüglich der Konstitution der Pyrazolone.* Vff. sind durch die Ausführungen von Claisen und Haase (**95**. I. 473) zu der Überzeugung gekommen, dafs dem bei 118° schm. Phenylpyrazolon aus Dicarboxyglutakonsäureester die Formel I. und nicht, wie sie früher angenommen, die

I.

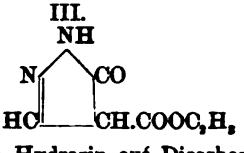


II.

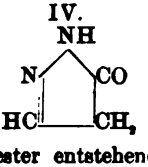


tautomere Formel zukommt. Ebenso erhält der aus dem Ag-Salze des Phenylpyrazoloncarbonsäureesters mit Jodmethyl erhaltene Methylphenylpyrazoloncarbonsäureester die Formel II. Die Verseifung dieses Esters mit konz. Alkali giebt die freie *1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon-4-carbonsäure*, welche im Gegensatz zu der nicht methylierten S. sehr stabil ist; F. 189°, Silbersalz, $C_{11}H_9AgN_2O_3$. Ebenso ist die Konstitution des

III.



IV.

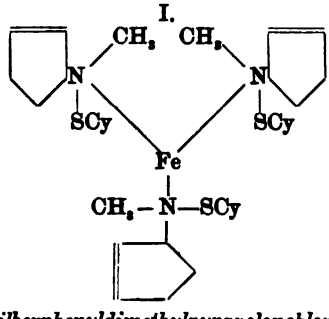


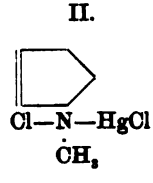
durch Einw. von Hydrazin auf Dicarboxyglutakonsäureester entstehenden Pyrazoloncarbonsäureesters jetzt durch Formel III. auszudrücken; woraus schliefslich auch für das bei 165° schm. Pyrazolon die Formel IV. folgt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 987–89. 13/5. [22/4.] Cambridge, Gonville u. Cajus College.) Meyer.

B. Welbel u. **S. Zeisel**, *Über die Kondensation von Furfurol mit Phloroglucin und eine auf diese gegründete Methode der quantitativen Bestimmung des Furfurols aus Pentosen und Pentosanen.* Vff. stellen durch ausgedehnte Versuchsreihen fest, dafs sich das Phloroglucin in Ggw. 12%iger HCl sehr leicht mit Furfurol zu dunkelgefärbten, unl. Verbb. kondensiert, u. dafs diese Kondensation nicht nach den bisher für Aldehyde und Phenole bekannten Regeln erfolgt. 3 Mol. Furfurol und 2 Mol. Phloroglucin fällen sich gegenseitig bei längerer Dauer der Rk. vollständig aus, doch kann sowohl von der einen wie von der anderen Verb. etwas mehr in die Rk. eintreten. Bei Verwendung von 1,25—3,0 Tln. Phloroglucin auf 1 Tl. Furfurol erhält man bei Einhaltung gewisser Bedingungen Ndd., deren Gewichte dem Furfurol genügend proportional sind, um zu dessen quantitativer Bestimmung dienen zu können.

Die fraglichen Kondensationsprodd. enthalten Chlor, von welchem ein Teil als HCl an W. abgegeben wird, ein anderer Teil fest gebunden ist. Die von COUNCLER (**94**. II. 221) angegebenen Gleichungen über das Phloroglucinfurfurolkondensationsprod. sind nicht richtig, weil COUNCLER diresorcinhaltiges Phloroglucin verwendet, die Oxydation des Prod. beim Trocknen nicht verhindert u. die in A. l. Nebenprodd. nicht aus dem Kondensationsprod. entfernt hat. Methylfurfurol aus Rhamnose verhält sich zu Phloroglucin anders als Furfurol. (Monatshefte f. Chemie **16**. 283—311. 18/5. [4/4.*] Wien. Chem. Lab. Hochsch. f. Bodenkultur.) FROMM.

M. C. Schuyten, *Neue Derivate des Phenyldimethylpyrazolons. Rhodanwasserstoffsaures Phenyldimethylpyrazolon* wird am besten erhalten, indem man wss. Lsgg. von Rhodankalium und Antipyrin in molekularen Verhältnissen mit einander mischt und dann tropfenweise konz. Salzs. zufügt. Das Salz $C_{11}H_{12}ON_2.HSCN$ fällt in kleinen, weißen, kompakten Nädelchen aus, die sich an der Luft leicht rot färben. Aus Chlf. krystallisiert es in schönen Nadeln, wl. in k. W. u. Ä., ll. in h. W., A. u. Bzl., vom F. 121—122°. Bei höherer Temperatur zers es sich unter Ausstoßung stinkender Dämpfe. Durch Eisenchlorid entsteht in seinen Lsgg. ein flockiger, roter Nd., aber es bildet sich kein Rhodaneisen. Analoges findet statt beim Vermischen mit Lsgg. von Ag-, Hg-, Au-, Pt-, U-, Zn- u. Cd-Salzen. — Das eben erwähnte *Ferriphenyldimethylpyrazolonrhodanid* hat die Zus. $(C_{11}H_{12}ON_2)_3.Fe(SCN)_3$. Beim Waschen mit W. löst es sich wieder, in verd. Lsgg. bildet es sich nicht. Es ist ll. in A., Chlf. u. Bzl., wl. in W. u. Ä. Die Lsg. zeigt alle Eigenschaften von Rhodansalzen. Vf. nimmt für die Verb. die nebenstehende Konstitutionsformel I. an.

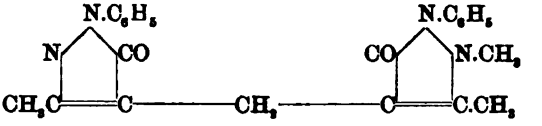




Quecksilberphenyldimethylpyrazolonchlorid wird von konstanter Zus. nur erhalten, wenn man eine wss., mäßig konz. Lsg. von Antipyrin in eine Sublimatlsg. gießt. Es entsteht ein milchiger, allmählich flockig werdender Nd. In h. W. l. er sich nur teilweise auf, während der Rest dabei zu einem Öl zusammenschmilzt. In starker HNO_3 und HCl l. es sich unter Zers., durch Alkalien entsteht ein gelber Nd. von HgO, durch Na_2O_2 wird es zers. unter Abscheidung von metallischem Quecksilber. F. 150° (unkorr.). Es hat die Zus. II. In allen diesen Verbindungen tritt deutlich die Analogie des Antipyrins mit dem Ammoniak hervor. (Maandbl. natuurw. **19**. 93—101. 29/3.) MUHLERT.

A. Schuftan, *Über einige Derivate des Antipyrins. Kondensationen in der Pyrazolreihe.* Vf. suchte durch Erhitzen von Antipyrin mit 40%iger wss. Formaldehydlsg. im geschlossenen Rohr bei 120° die Methylgruppe eines Mol. Antifebrin mit dem Aldehyd-O in Rk. zu bringen, die Kondensation verlief indessen mit dem H der Methingruppe zweier Antipyrinmoleküle. Ein gleicher Vers. zur Kondensation der Methylgruppe wurde dann mit dem Benzylidenbisantipyrin KNORR's, in welchem kein Methin-H mehr vorhanden ist, gemacht, indem dieselbe mit der Formaldehydlsg. u. $ZnCl_2$ im Rohr auf 120° erhitzt wurde. Hierbei entstand die gleiche Verb.

wie bei dem 1. Vers. dadurch, daſs der Formaldehydrest an Stelle der Benzylidengruppe trat. Kondensation des CH_2 lieſs sich auch durch andere kondensierende

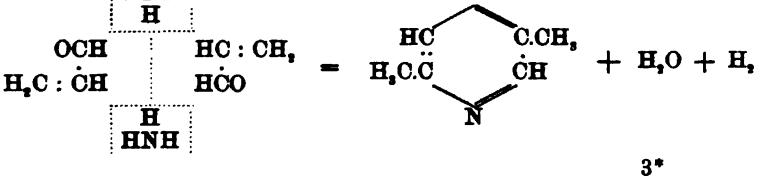


Mittel nicht erreichen. Die neue Verb., Methylenbisantipyrin (s. vorstehende Formel), wird fast quantitativ erhalten; von PELLIZZARI kurz beschrieben (**90**. I. 257), weiſse, atlasglänzende Blättchen, F. 177°, ll. in Bzl. u. A., swl. in h. W.; HCl-Verb., Nadeln ll. in W.; Sulfat lange Nadeln, ll. in W. u. A.; $C_{23}H_{24}N_4O_2$, $2HCl$, $PtCl_4$ aus einem Gemisch von A. u. konz. HCl in langen gelbroten Nadeln erhalten, schwärzt sich bei 200°; $C_{23}H_{24}N_4O_2.HCl.AuCl_3$ aus einem Gemisch von A. u. konz. HCl in goldglänzenden Täfelchen erhalten, F. 179° unter Zers.; Pikrat aus A. in gelben Nadeln, F. 185°; Br-Additionsprod. mit 4 Br, schwach gelbliche Nadeln, F. 140° unter Zers.

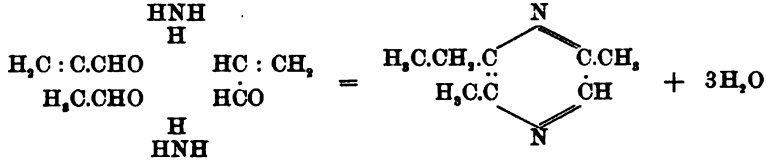
Äthylidenbisantipyrin $C_{11}H_{11}N_2O.HC(CH_3).C_{11}H_{11}N_2O$, analog der vorigen Verb. aus Antipyrin und Acetaldehyd erhalten, weiſse, warzenförmige Krystalle $1H_2O$ haltend, F. 110°, unter Abgabe von W., erstarrt dann wieder, F. für die wasserfreie Verb. 153°. HCl-Verb., weiſse Nadeln, $C_{24}H_{26}N_4O_2.HCl + H_2O$, F. 132°; Sulfat, feine weiſse Nadeln, ll. in h. W. u. A. $(C_{24}H_{26}N_4O_2.HCl)_2$. $PtCl_4$ aus A. + HCl erhalten in rotgelben, seidenglänzenden Nadeln, swl. in W. u. verd. HCl, schwärzt sich bei 200°; Pikrat, gelbe Nädelchen, swl. in W. u. A. — *Oxybenzyliden- oder Salicylidenbisantipyrin*, erhalten durch Kondensation von Antipyrin mit Salicylaldehyd, $C_{11}H_{11}N_2O.HC(C_6H_4OH)$. $C_{11}H_{11}N_2O + H_2O$, farblose, durchsichtige Prismen, swl. in Ä., Bzl., A., l. in h. Methylalkohol, F. 180—190°, bedingt durch die allmähliche Abgabe des Konstitutionsw. HCl-Verb., farblose prismatische Nadeln, l. in A., swl. in verd. HCl, unl. in W.; Pikrat, gelbe Nädelchen, F. 216° unter Zers., swl. in A. u. W., l. in h. Methylalkohol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 1180—87. 27/5. [8/5.] Chem. Labor. d. Univers. Breslau.) SCHMITZ-DUMONT.

R. Himmelbauer, *Zur Kenntnis der Pyrazolonderivate.* (Vorl. Mittlg., veranlaſst durch die Arbeit von L. KNORR, **95**. I. 917.) Aus chlorsaurem Äthyl- u. Methylphenylpyrazolon entsteht in wss.-alk. Lsg. ein Carbonsäureester dieses Pyrazolons, F. 28°, welcher durch NH_3 unter Abspaltung von CO_2 und Methylphenylpyrazolon zerlegt wird. — Aus Methylphenylpyrazolon und Monochloressigs. entsteht beim Kochen in alk. Lsg. die von KNORR auf anderem Wege erhaltene Methylphenylpyrazoloncarbons., F. 178°. (J. pr. Chem. **51**. 532. 6/5. [2/5.] Dresden. Organ.-chem. Lab. Techn. Hochsch.) FROMM.

C. Stoehr, *Über Pyrazine und Piperazine.* Bei der direkten Dest. von Glycerin mit Ammoniumphosphat entstehen hauptsächlich Pyridinbasen der β-Reihe neben Diazinen, welche in geringerer Menge entstehen. Verwendet man zu dieser Dest. Glycerin, Ammoniumphosphat und Salmiak in bestimmten Mengen, so entstehen wesentlich Pyrazine. Die letzteren werden wohl gebildet durch intermediär entstandenes Akrolein u. ebenso erzeugten Acetaldehyd. Vf. stellt für das Hauptprod., das *Dimethylpyrazin*, die folgende Gleichung:



und für das in geringerer Menge entstehende Prod., das *Dimethyläthylpyrazin*, die Reaktionsgleichung:



auf. Durch Oxydation des Dimethylpyrazins entsteht eine Pyrazindicarbons., welche beim Erhitzen auf 200° mit Eisessig quantitativ in CO_2 und *Pyrazin* zerfällt. Das Pyrazin zeigt $K_{768,4}$. 118° und F. 47°. Sein Hexahydroprod. sd. bei 145—146°. Das Pyrazin l. sich leicht in W., A. und Ä. und ist mit Wasserdampf flüchtig, es ist weniger basisch u. weniger widerstandsfähig gegen Oxydationsmittel als das Pyridin. Das Pyrazin bildet mit Jodjodkaliumlsg. ein Perjodid, mit Brom ein unbeständiges, krystallisiertes Prod., sein HCl-Salz bildet sich in äther. Lsg. durch gasförmige HCl und ist sehr zersetzlich, sein Nitrat, $C_4H_4N_2.HNO_3$, schm. bei ca. 150°, sein Sulfat, $C_4H_4N_2.H_2SO_4$, bei 136—137°, sein Pikrat bei 156°, seine Chlorzinkverb., $C_4H_4N_2.ZnCl_2$, ist wl. in W. und A., ebenso seine Quecksilberchloridverb., welche aus konz. HCl monosymmetrisch (a : b : c = 0,5151 : 1 : 1,5084) krystallisiert. Das Pyrazinsilbernitrat färbt sich bei 200° und zers. sich bei 253°, die Kupfersulfatverb. krystallisiert mit $5H_2O$ und verliert davon an der Luft oder bei 100° $4H_2O$. Das Pyrazingoldsalz, $C_4H_4N_2.HCl.AuCl_3$, schm. bei 245° u. geht durch W. oder durch Erhitzen über in das Goldsalz $C_4H_4N_2.AuCl_3$, F. 202—203°. Das Pyrazin bildet mehrere Platinsalze, ein normales, $C_4H_4N_2.2HCl.PtCl_4$, welches ohne Wasser krystallisiert, und ein zweites, $(C_4H_4N_2.HCl)_2PtCl_4$, welches beim Trocknen verwittert. Durch Behandlung des normalen Platinsalzes mit W. entsteht ein Gemenge der Platinosalze $C_4H_4N_2.PtCl_4$ und $(C_4H_4N_2)_2.PtCl_4$. Das Jodmethylat des Pyrazins ist sll. in W. und bildet ein in W. wl. Perjodid, das Chlormethylat ist gleichfalls ll. in W. und bildet die Platinsalze $(C_4H_4N_2.CH_3Cl)_2.PtCl_4$ und $C_4H_4N_2.CH_3Cl.PtCl_4$, ein Quecksilbersalz, $C_4H_4N_2.CH_3Cl + 6HgCl$, F. 217—218°, und ein swl. Goldsalz.

Wenn 2,5-Dimethylpyrazin bei Wasserbadtemperatur mit 2%ig. Permanganatlsg. nach und nach versetzt wird, so entstehen nebeneinander 2,5-Pyrazindicarbons. und Methylpyrazincarbons., welche durch ihre verschiedene Löslichkeit in W. getrennt werden. Die Methylcarbons. zerfällt, auf 180—190° mit Eg. erhitzt, glatt in CO_2 u. *Methylpyrazin*, K_{761}. 135°, D_0^4. 1,0441, ll. in W., Ä. und A., dessen Pikrat bei 133° schm., dessen Quecksilberdoppelsalz sich nach vorhergegangener Färbung u. Sinterung bei 194—195° zers., dessen Silberverb. nicht so wl. ist, wie die des Pyrazins, dessen normales Goldsalz $C_5H_6N_2.HCl.AuCl_3$, F. 116—117°, durch W. in das modifizierte Goldsalz $C_5H_6N_2.AuCl_3$, F. 145—146°, übergeht, dessen Jodmethylat bei 129—130° schm., und dessen Chlormethylat gut krystallisierende Platin-, Gold- u. Quecksilberverbb. liefert. Durch Oxydation mit 1%ig. Permanganatlsg. bei Wasserbadtemperatur geht das Methylpyrazin in *Pyrazincarbonsäure*, F. 229—230° über. Das Ammoniaksalz dieser S. ist sll. in W., das Bariumsalz krystallisiert mit $3^1/_2 H_2O$ und ist ll. in warmem W., Calcium- und Strontiumsalz krystallisieren gut, das Silbersalz ist das schwerstlösliche aller Salze, das Kupfersalz ist wl. in W. u. krystallisiert mit $2H_2O$. Die früher als Monocarbons. beschriebene S., F. 177°, welche aus Dimethyläthylpyrazin gewonnen wurde, ist nicht als Monocarbonsäure anzusehen, vielmehr wahrscheinlich eine Dicarbons. — Durch Reduktion des Methylpyrazins mit Natrium in alkoh. Lsg. entsteht das *Methylpiperazin*, K_{768}. 155—155,5°. Es wird nur das eine Methylpiperazin gebildet und nicht, wie bei den Dimethylpiperazinen, nebenher noch eine stereoisomere Form. Da das Methylpiperazin ein asymmetrisches Kohlenstoff-

atom enthält, so ist noch eine Spaltung desselben in optisch-aktive Isomere zu erwarten. Das Methylpiperazin erstarrt bei der Dest. im Kühlrohr, sein Chlorhydrat, $C_5H_{12}N_2.2HCl$, schm. bei 248—249°, seine Platin- und seine Quecksilberverbb. sind wl. in W., sein Pikrat zers. sich bei 276—278°, sein Dinitrosamin schm. bei 71°, sein Dibenzoylderivat fällt aus heifser alkoh. Lsg. durch W. wasserfrei und schm. dann bei 146—147°; bei gewissen Mischungsverhältnissen aber fällt das Dibenzoylderivat aber auch wasserhaltig und verliert dann über H_2SO_4 $2H_2O$. (J. pr. Chem. **51**. 449 bis 476. 6/5. [September 1894.] Kiel. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

R. von Rothenburg, *Zur Konstitutionsfrage der n-Phenylpyrazolone.* Vf. polemisiert gegen seine verschiedenen Gegner, ohne neue experimentelle Thatsachen vorzubringen. (J. pr. Chem. **51**. 522—25. 6/5. [5/3.] Berlin.) FROMM.

Cornelius Radziewanowski, *Über die Anwendung von metallischem Aluminium zu den Synthesen aromatischer Kohlenwasserstoffe.* Ein Gemenge von Benzylchlorid und Benzol wird durch Erhitzen mit metallischem Aluminium zum Teil in Diphenylmethan verwandelt. Leitet man in 325 g Bzl., in welchem sich 2 g Aluminiumspäne befinden, 20 Minuten lang gasförmige HCl, läfst diese Lsg. einige Stunden in Ruhe und setzt dann unter Kühlung 50 g Benzylchlorid hinzu, so erhält man 63% der theoretischen Ausbeute an Diphenylmethan. Ebenso gelingt es, aus Bzl. u. Bromäthyl 70% der Theorie an Äthylbenzol, neben höher äthylierten Prodd., analog 66% der Theorie an Isopropylbenzol zu erhalten. Zur Darst. von Triphenylmethan mit Hilfe von Chlf. und von Anthracen eignet sich das Verf. nicht. Die Rk. wird bedingt durch die Bildung von Aluminiumchlorid; die Destruktion der aromatischen KW-stoffe (vgl. **95**. I. 80) kann erst dann bewirkt werden, wenn alles Aluminium durch HCl in Chlorid verwandelt ist. — Quecksilberchlorid setzt sich mit metallischem Aluminium beim Erhitzen unter Feuererscheinung zu Quecksilber und Aluminiumchlorid um. Setzt man zu 410 g Bzl., 6 g Aluminiumspänen und 90 g Quecksilberchlorid unter Eiskühlung nach und nach 205 g Bromäthyl, so entstehen HBr, 106 g Äthylbenzol, 14 g KW-stoffe, K. 170—200°, und 20 g KW-stoffe, K. über 200°. Die Destruktion der höher äthylierten KW-stoffe gelingt durch Erhitzen mit Aluminiumspänen und Quecksilberchlorid in Benzollsg. auf dem Wasserbade. Auf diesem Wege wurden auch 60% der theoretischen Ausbeute an Diphenylmethan aus Benzol und Benzylchlorid erhalten, ebenso entsteht aus Chlf. und Bzl. bei Zimmertemperatur Triphenylmethan. Anthracen konnte auch auf diesem Wege nicht dargestellt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1135—40. 27/5. [13/5.] Vorgelegt der Kais. Akad. der Wiss. Krakau den 6/5. II. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

Adolphe Renard, *Über das Ozobenzol.* Das vom Vf. u. HOUZEAU früher dargestellte Ozobenzol hat LEEDS (**81**. 401) nicht erhalten können. Nach LEEDS soll sich bei der Einw. von Ozon auf Bzl. nur Essigs., Ameisens., reichlich CO_2 u. ein schwarzer, nicht explosiver Körper bilden. LEEDS hat wahrscheinlich mit unreinem Bzl. gearbeitet. Zur Darst. des Ozobenzols wird ein trockener Ozonstrom in reines Bzl. unter Einhaltung einer Temperatur von unter 10° geleitet. Das Bzl. mufs aus Calciumbenzoat dargest. oder durch Ausfrieren gereinigt sein. Nach 10—12 stündigem Einleiten ist das Innere des Gefäfses mit einer weifsen, gelatinösen Masse bedeckt, welche nach dem Verdampfen des Bzls. in einem trockenen Luftstrom fest wird. Während der Operation wurde das Auftreten einer S. nicht beobachtet (auch nicht CO_2). Bei Verwendung unreinen Benzols (thiophenhaltig) wird eine braune, nicht explosive M. u. aufserdem Essigs. u. Ameisens. erhalten. — Das reine Ozobenzol ist eine weifse, amorphe M., welche in trockener Luft aufbewahrt werden kann, durch die geringste Menge Feuchtigkeit aber zers. wird. Durch schnelles Erhitzen auf 50° und beim Reiben explodiert das Ozobenzol mit grofser Heftigkeit, die Berührung mit konz. H_2SO_4, NH_3 oder KOH hat die gleiche Wirkung. In Ggw. von W. zers.

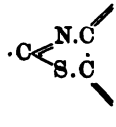
es sich langsam unter Bildung von Essigs., Ameisens. u. CO_2. Das Ozobenzol ist unl. in Chlf., PAe., CS_2, wasserfreiem A. u. Ä., l. in Eg.

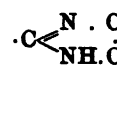
Zur Analyse wurde das Prod., ohne einen Stopfen zu lüften, in einem Rohr gewogen u. mit etwas W. vermischt (gewogene Menge). Nachdem die Verb. zers. war, wurde die Menge der aus dem Ozobenzol entwickelten CO_2 bestimmt und der Zersetzungsrückstand in einem Verbrennungsrohr wie gewöhnlich verbrannt. Das zugefügte W. u. die entwickelte CO_2 wurde mit in Rechnung gezogen. Vf. fand, daſs dem Ozobenzol die Formel $C_6H_6O_6$ zukommt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1177—79. [27/5.*].) HESSE.

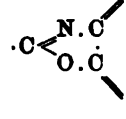
F. Stanley Kipping und **O. F. Russell**, *p-Heptyltoluol und seine Derivate.* Die Arbeit enthält eine Zusammenstellung der Beobachtungen, über welche früher (**94**. I. 65. 1018) berichtet worden ist. (Chem. News **71**. 256. 24/5.; London Chem. Soc. [2/5.*].) BODLÄNDER.

Et. Barral, *Über drei Oktochlorphenole.* Aus den durch Einwirkung von Cl auf C_6H_5OH bei Gegenwart von $SbCl_5$ entstehenden Prodd. wurden drei Isomere, C_6Cl_8O, isoliert. *α-Verb.*, dargest. von BENEDIKT u. SCHMIDT durch Einleiten von Cl in h. Lsg. von C_6Cl_5OH in Eg., bildet sich auch beim Erhitzen von Hexachlorphenol mit Br im geschlossenen Rohr auf 160—170° oder ohne Br über 210°, ferner bei Einwirkung von Cl und $SbCl_5$ oder $FeCl_3$ auf C_6H_5OH, orthorhombische Prismen, F. 103,5—104°, bei 250° zers. — *β-Verb.*, flache orthorhombische Prismen, F. 89,5—90°, bei 235° zers.; durch konz. H_2SO_4 wird sie gel. u. in ein Diketon $C_6Cl_8O_2$ verwandelt, F. 87,5—88,5°, schwach nach Campher riechend, isomer mit dem von ZINCKE und FUCHS beschriebenen. — *γ-Verb.* monokline Prismen, F. 88—89°, bei 260° zers. Diese Verbb. haben folgende Eigenschaften mit dem Hexachlorphenol gemeinsam: Reduktion durch Sn u. HCl zu Pentachlorphenol, Zers. durch Hitze zu Cl u. Perchlordioxybenzol, Bildung von Pentachlorphenolacetat mit Acetanhydrid. Ihren Rkk. nach sind sie Acetone; sie sind weit beständiger als Hexachlorphenol. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 490—92. Labor. f. medizinische Chemie d. Universität, Lyon.) SCHMITZ-DUMONT.

Eug. Lellmann und **Ludw. Ebel**, *Zur Kenntnis amidierter Benzenylamidophenole.* Aus p-Nitrobenzoylchlorid und m-Nitro-p-kresol entsteht bei 100—160° *p-Nitrobenzoësäure-m-nitro-p-kresylester*, F. 132—133°, welcher durch Reduktion mit Zinnchlorür u. HCl in *p-Amidobenzenyl-o-amido-p-kresol*, $H_2N.C_6H_4<^{N}_{O}>C_6H_2.CH_3$, F. 188°, übergeht. Die letztere Verb. giebt, diazotiert und mit β-Naphtol u. R-Salz kombiniert, karmoisinrote, substantive Baumwollfarbstoffe. — Durch Schütteln einer alk. Lösung des m-Nitro-p-kresols mit m-Nitrobenzoylchlorid entsteht der *m-Nitrobenzoësäure-m-nitro-p-kresylester*, F. 143—144°, welcher, analog reduziert, *m-Amidobenzenyl-o-amido-p-kresol*, F. 160,5—161,5°, liefert. Auch diese Base liefert analoge rote Farbstoffe. Hierdurch und durch die Arbeit von LELLMANN und HAILER (**94**. I. 27) ist erwiesen, daſs sich die drei chromophoren Gruppen:

I. 

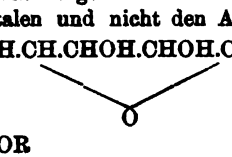
II. 

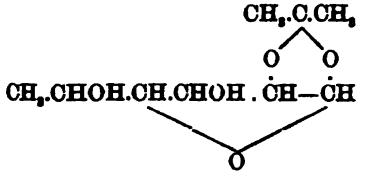
III. 

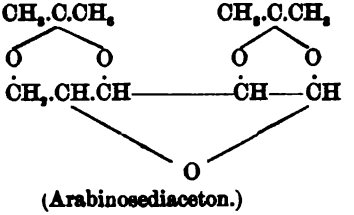
deren erste dem Dehydrotoluidin u. den Primulinfarbstoffen entstammt, analog verhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1127—29. 27/5. [11/5.].) FROMM.

Auger und **de Boissieu**, *Darstellung von Vanillin.* Methyleneugenol, F. 28°, K. 262°, wird in *Methylenisoeugenol*, F. 51—52°, K. 172—173° (Vakuum) verwandelt. Dieses bildet bei der Oxydation mit Chroms. u. Eg. *Methylenvanillin*, F. 155—156°, welches bei der Einw. von PCl_5 oder mit bei 0° gesättigter HBr Vanillin bildet. (Bull. Soc. Chim. Paris. [3.] **13**. 519. 20/5. [26/4.*].) HESSE.

E. Fischer, *Über die Verbindungen der Zucker mit den Alkoholen und Ketonen.* An Stelle der früher (**94**. II. 759) zur Darst. von Alkoholglucosiden verwandten starken HCl empfiehlt sich, mit sehr verd. S. zu arbeiten, da die durch die konz. S. bedingten Mängel wegfallen, und die Rk. ebenso vollständig verläuft, wenn sie durch längeres Erwärmen unterstützt wird. Auch bei diesem Verf. bilden sich das α- und β-Stereoisomere, daneben noch als drittes Prod. eine Acetalverb., das Analogon zu den Glucosemerkaptalen, welche anfangs überwiegt, später in die Glucoside übergeht. Diese Verbb. ließen sich nur als farblose, süße Sirupe erhalten, welche FEHLING'sche Lsg. und Phenylhydrazin nicht verändern, von Emulsin, Hefeninfus und Diastase nicht gespalten, durch warme wss. Säuren sehr leicht in Glucose zurückverwandelt werden; beim Erhitzen mit verd. alkoh. S. gehen sie unter Verlust von A. in die beiden Glucoside über. Vf. nimmt an, daß die Verwandlung der Glucoside ineinander über das Acetal führt, da beim Erhitzen eines der beiden reinen Glucoside mit verd. alkoh. S. gleichfalls ein Gemisch der drei Körper entsteht. Das Verf. mit der verd. alkoh. S. ist bei Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropylalkohol und Glycerin anwendbar; bei C-reicheren Alkoholen ist wegen der geringen Löslichkeit des Zuckers das ältere Verf. vorzuziehen. Nach dem neuen Verf. lassen sich auch Ketosen methylieren u. Ketone mit den Zuckern kombinieren. Mit Aldehyden konnten die Zucker nicht verbunden werden; die von H. SCHIFF (**88**. 96. 443) beschriebenen Verbb. von Zuckern mit Aldehyden und Acetonen hält Vf. für zweifelhaft.

Im Einklang mit den hier gemachten Erfahrungen steht die vom Vf. früher für die Glucoside aufgestellte, auf ihr den Acetalen und nicht den Aldehyden gleiches Verhalten gegründete Formel  . MARCHLEWSKI's Formel beruht auf unrichtiger Interpretation der Osazonbildung bei den Zuckern (**93**. II. 584; **94**. I. 325). Für das Kondensationsprod. der Rhamnose mit 1 Mol. Aceton, das Acetonrhamnosid, ist vielleicht die Formel I., für die Verb. von Zuckern (Arabinose, Glucose, Fructose) mit 2 Mol. Aceton die Formel II. anzunehmen.

I. 

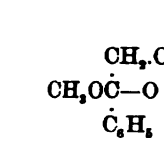
II. 

(Arabinosediaceton.)

(Vf. fand die Anwendung der stark verd. HCl als wasserentziehendes Mittel auch für die Esterbildung insbesondere bei Substanzen, welche starke Mineralss. nicht vertragen, sehr geeignet. Hierüber soll später berichtet werden.)

Methyl-d-*glucoside*, $C_6H_{11}O_6.CH_3$, werden erhalten durch Kochen von wasserfreiem, feingepulvertem Traubenzucker mit 4 Tln. aceton- und wasserfreiem Methylalkohol, welcher 0,25% HCl enthält, am Rückflußkühler, bis Lsg. erfolgt, u. weiteres 50-stünd. Erhitzen im Autoklaven. Die auf $^1/_3$ eingedampfte Lsg. scheidet dann α-Methylglucosid in kleinen, farblosen Nadeln aus; wird die Mutterlauge wiederum mit HCl-haltigem Methylalkohol wie oben erhitzt, so entsteht aus den anderen Prodd. eine weitere Menge der α-Verb. (>80% des angewandten Zuckers). Die wss. Lsg. giebt die α-Verb. in scharf ausgebildeten langen Krystallen. β-Methylglucosid krystallisiert aus der ersten zum Sirup verdampften Mutterlauge nach mehreren Wochen und wird durch öfteres Umkrystallisieren aus 80%igem A. gereinigt; Ausbeute 10% des angewandten Zuckers. α-Äthylglucosid mit HCl-haltigem Methylalkohol erhitzt, geht zum größten Teil in die α-Methyl-, zu einem geringen in die β-Methylverb. über; analog läßt sich die Methyl- in die Äthylverb. verwandeln. — α- und β-*Methyl-l-glucosid* werden analog den vorigen Verbb. aus l-Glucose erhalten, unterscheiden sich von ihren optischen Isomeren durch Indifferenz gegen Enzyme (**95**. I. 389). α-*Methyl-i-glucosid* wird aus alkoh. Lsg. gleicher Mengen d- u. l-Verb. in feinen Nadeln erhalten, F. 163—166°. — α-*Äthylglucosid*, $C_6H_{11}O_6.C_2H_5$, wird gleichfalls bequemer nach dem neuen Verfahren wie die Methylverb. erhalten, kleine Krystalle, F. 113—114°, $[\alpha]_D^{20}$. = +150,6° (**94**. II. 759), ll. in W. und h. A., unl. in Ä., schmeckt süfs, wird als α-Verb. durch Hefeninfus gespalten. Die β-Verb. konnte nicht isoliert werden. — *Methylgalaktoside*, $C_6H_{11}O_6.CH_3$, dargestellt wie Methylglucosid, doch ist vor dem Eindampfen HCl durch Ag_2CO_3 zu entfernen; α- und β-Verb. werden durch Essigester getrennt, in dem β unl. F. für α wurde wie bei dem früher dargestellten Präparat gefunden, $[\alpha]_D^{20}$ dagegen zu 179,3°. — β F. 173 bis 175°, zeigt in wss. Lsg. keine Drehung, in kalt gesättigter Boraxlsg. $[\alpha]_D^{20}$ = +2,6°, wird im Gegensatz zu α durch Emulsin gespalten. Neben α und β entsteht eine dritte Verb. ein amorphes, weifses Pulver, ll. in W. und h. Eg., swl. in A. und Aceton, reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht, wird durch verd. warme HCl leicht zu Zucker. — *Methylarabinosid* wird nach dem neuen Verf. besser erhalten, 32% Ausbeute des angewandten Zuckers. — *Methylglucoheptosid*, $C_7H_{13}O_7.CH_3$, büschelförmig verwachsene kleine Prismen, F. 168—170°, ll. in W., wl. in A. u. Aceton, Geschmack süfs, wird von Emulsin u. Hefeninfus nicht angegriffen. — *Methylxyloside*, $C_5H_9O_5.CH_3$. β-Verb., harte, farblose, dreieckige Krystalle, F. 156—157°, ll. in W. und h. A., $[\alpha]_D^{20}$ = —65,9° für die frische Lsg. α-Verb., lange Nadeln und Platten, F. 90 bis 92°, ll. in Essigester, A., Aceton, $[\alpha]_D^{20}$ = +153,2°. Beide Verbb. sind indifferent gegen Emulsin und Hefeninfus. — *Methylrhamnosid*, $C_6H_{11}O_5.CH_3$, nach dem alten Verf. (**94**. II. 759) nur als Sirup gewonnen, wurde bei Anwendung von 0,25%iger HCl aus Essigäther in grofsen, farblosen, flächenreichen Krystallen, F. 108—109°, erhalten, destilliert in kleinen Mengen unzers., Geschmack bitter, ll. in W. und A., swl. in Ä., $[\alpha]_D^{20}$ = —62,2°.

Ketoside. Ketosen reagieren mit Alkoholen bei Ggw. von HCl noch schneller als Aldosen und geben den Glucosiden analog konstituierte Prodd. *Methylsorbosid*, $C_6H_{11}O_5.CH_3$, wasserklare, dicke Tafeln, F. 120—122°, ll. in W. und h. A., wl. in Aceton, $[\alpha]_D^{20}$ = —88,5°, wird von Hefeninfus und Emulsin nicht gespalten. — *Methylfructosid*, nur als amorphe, hygroskopische M. erhalten, welche durch verd. Säuren leicht, durch Hefeninfus partiell in Fructose zurückverwandelt wird. — *Bismethylbenzoylcarbinol*, $C_{18}H_{18}O_4$, farblose Krystalle, F. 195° (aus h. PAe. umkrystallisiert, 192—193°), unl. in W., swl. in A. und Methylalkohol, leichter l. in h. Eg., reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht, durch verd HCl, sowie Eg. mit etwas HCl wird es leicht gespalten, durch HNO_3 (D. 1,4) gel. u. rasch oxydiert, mit Phenylhydrazin auf 100° erhitzt, wird es nicht verändert. Die Verb. bildete sich bei Methylierung des Benzoylcarbinols durch 1%ige methylalkoholische HCl und hat wahrscheinlich



nebenstehende Konstitution. — Verbb. der Zucker mit den Ketonen. *Acetonrhamnosid*, $C_9H_{16}O_5$, klare, farblose Prismen, F. 90—91°, sublimiert in geringem Mafse schon unter 100°, bei 1 mm Druck fast unzers. destillierbar, ll. in W., A., Ä., swl. in PAe., Geschmack bitter, $[\alpha]_D^{20} = +17{,}4°$, reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht, wird durch verd. SS. leicht in die Komponenten gespalten. — *Arabinosediaceton*, $C_{11}H_{18}O_5$, farblose Nadeln, F. 41,5—43°, destilliert in kleinen Mengen unzers., ll. in A., Ä., Bzl., PAe., swl. in W., in h. W. noch weniger, als in kaltem, mit Wasserdämpfen flüchtig, durch verdünnte SS. leicht gespalten, $[\alpha]_D^{20} = +5{,}4°$. — *α-Fructosediaceton*, $C_{12}H_{20}O_6$, feine, lange Nadeln, F. 119—120°, Geschmack bitter, sublimiert auf dem Wasserbade in feinen Nadeln, $[\alpha]_D^{20} = -161{,}3°$, reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht, wird durch Phenylhydrazin bei 100° nicht verändert, durch verd. SS. leicht gespalten. *β-Fructosediaceton* wurde nur einmal erhalten, lange Prismen, F. 97°, $[\alpha]_D^{20} = -33{,}7°$. — *Glucosediaceton*, $C_{12}H_{20}O_6$, lange, feine, farblose Nadeln, F. 107—108°, ll. in A., Chlf., Aceton und warmem Ä., l. in 7 Tln. W., swl. in PAe., Geschmack bitter, sublimiert sehr leicht, durch SS. leicht gespalten, $[\alpha]_D^{20} = -18{,}5°$. — Hefeninfus und Emulsin wirken auf keine dieser Acetonverbb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1145—67. 27/5. [29/4.*].) SCHMITZ-DUMONT.

E. Fischer, *Verbindungen der mehrwertigen Alkohole mit den Ketonen.* Unter Anwendung der stark verd. HCl als wasserentziehendes Mittel (vgl. vorhergehendes Referat) lassen sich vorgenannte Körper kondensieren. Die Ketone, speziell Aceton, sind in den erhaltenen Prodd. noch lockerer gebunden, als die entsprechenden Verbb. mit Aldehyden (**94**. II. 195). Die Verbb. werden durch verdünnte SS. leicht in die Komponenten gespalten, zeigen grofse Flüchtigkeit. *Triacetonmannit*, $C_{15}H_{26}O_6$, farblose Prismen, F. 68—70°, ll. in A., Ä., Chlf., Aceton, Essigäther, swl. in Wasser, sublimiert in kleinen Mengen unzers., mit Wasserdämpfen flüchtig, Geschmack bitter, $[\alpha]_D^{20} = +12{,}5°$. — *Acetonglycerin*, $C_3H_6O_2 : C(CH_3)_2$, K_{10}. 82—83°, D_{20}. 1,064, ll. in W., A., Ä., Chlf., Bzl., etwas weniger l. in PAe., Geschmack unangenehm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1167—70. 27/5. [29/4.*].) SCHMITZ-DUMONT.

C. Goldschmidt, *Über Benzylidenacetophenonderivate.* Aus Benzylidenacetophenon entstehen zwei stereomere Oxime, F. 68° u. 140°. Das höher schmelzende krystallisiert in glänzenden Blättchen und geht beim Liegen langsam in das niedriger schmelzende über. Letzteres stellt wohl die Antiform vor. Es gelang nicht, durch Einw. von P_2O_5 auf das Oxim ein Isochinolin zu erhalten nach Analogie des Benzylidenacetonoxims. Durch Einw. von Salpeterschwefelsäure auf das Benzylidenacetophenon entstehen zwei Nitroverbb., die durch Ä. getrennt wurden. Die o-Verb. ist ein Öl, welches durch Reduktion mit HCl u. Zinnchlorür in guter Ausbeute α-Phenylchinolin liefert. Der andere Nitrokörper schm. bei 159°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 986. 13/5. [20/4.].) MEYER.

H. Limpricht, *Über die p-Toluyl-o-benzoësäure und Benzophenondicarbonsäure.* Veranlafst durch das DRP. 80 407 (Seite 72) über „Darst. der β-Anthrachinoncarbons." veröffentlicht Vf. die folgenden Resultate. — *p-Toluyl-o-benzoësäure*, $H_3C.C_6H_4.CO.C_6H_4.COOH$, aus Phtalsäureanhydrid, Toluol u. Aluminiumchlorid dargest., soll nach FRIEDEL u. CRAFTS mit H_2O krystallisieren u. bei 146° schm., ist aber nach den Erfahrungen des Vfs. wasserfrei u. schm. bei 138—139°. Die S. giebt bei der Schmelze mit Kali Benzoës. u. p-Toluyls., beim Erhitzen mit Kalk p-Tolylphenylketon u. bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat *Benzophenondicarbonsäure*, $CO(C_6H_4CO_2H)_2$. Die letztere S. krystallisiert mit H_2O, schm. wasserfrei bei 239°, ihr Dimethylester, F. 107°, liefert mit Essigsäureanhydrid bei 140° eine Verbindung $CO(C_6H_4.CO_2.C_2H_3O)_2$, F. 182°, ihr Chlorür, $CO(C_6H_4.COCl)_2$, F. 110°, liefert mit

Zinkäthyl das *Keton* $CO(C_6H_4.CO.C_2H_5)_2$, F. 105°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1134—35. 27/5. [15/5.] Greifswald. Chem. Lab.) FROMM.

J. J. Sudborough, *Di-o-substituierte Benzoësäuren. I. Substituierte Benzoylchloride.* Es wurden folgende substituierte Benzoylchloride dargestellt: o-, m- und p-Brombenzoylchlorid, 2,4-, 3, 5- und 2,6-Dibrombenzoylchlorid, 3,4,5- und 2,4,6-Tribrombenzoylchlorid, 2,3,4,6-Tetrabrombenzoylchlorid, 2,6-Dinitrobenzoylchlorid und 2,4,6-Trinitrobenzoylchlorid nebst den daraus erhaltenen Säureamiden und Estern. Von jedem der Säurechloride wurden 0,5 g mit 20 ccm einer 8%igen Lsg. von reinem Ätznatron erhitzt, u. hierbei ergaben sich wichtige Unterschiede. Die Säurechloride, welche kein Brom in der o-Stellung enthalten, werden leicht zersetzt, meist schon vor dem Kochen der Lsgg. oder nach 10 Sekunden langem Kochen. Etwas beständiger sind die Säurechloride, welche ein Bromatom in o-Stellung enthalten; sie werden meist erst nach 2—3 Minuten langem Kochen mit der Natronlauge völlig zers. Äußerst beständig sind die Säurechloride, die Bromatome in beiden o-Stellungen enthalten. So wird 2,6-Dibrombenzoylchlorid erst nach 45 Minuten langem Kochen völlig zers., vom 2,4,6-Tribromchlorid werden nach einstündigem Kochen 28—30%, und vom Tetrabromchlorid nach gleich langem Kochen 6—8% zers. Bei der Zers. des Di- und Trinitrobenzoylchlorids treten unter Bildung tiefroter Lsgg. Nebenrkk. auf, die die Verfolgung des Verhaltens gegen Natronlauge verhindern. Der Vf. beabsichtigt, die entsprechenden Methyl- und Chlorbenzoylchloride und deren Verhalten gegen Alkalien zu untersuchen. (Chem. News **71**. 239—40. 17/5.; London Chem. Soc. [25/4.*].) BODLÄNDER.

J. J. Sudborough, *Di-o-substituierte Benzoësäuren. II. Hydrolyse von aromatischen Nitrilen und Säureamiden.* Zur Darst. größerer Mengen substituierter Benzoësäuren aus den entsprechenden Nitrilen eignet sich eine Modifikation der Methode von BOUVEAULT. Auch die Nitrile, die durch mehrstündige Erhitzung mit 90%iger H_2SO_4 auf dem Wasserbade nicht in die Säureamide übergeführt werden, erleiden die Umwandlung bei Erwärmung auf 120—130° auf dem Sandbade. Die Säureamide lassen sich durch Natriumnitrit bequem in die SS. überführen. Es wurden nach dieser Methode dargestellt: *p-Brombenzoësäure, 2,4- und 2,6-Dibrombenzoësäure und 2,4,6-Trichlorbenzoësäure.* Die 2,6-Dibrombenzoës. ist in W. ll. und scheidet sich in Form langer Nadeln oder kurzer Prismen aus; F. 146,5°. Das 2,4- und das 2,6-Dibrombenzamid unterscheiden sich wesentlich in ihrem Verhalten gegen 80%ige H_2SO_4. Die 2,4-Verb. wird bei Erhitzung mit der S. auf 170—180° im geschmolzenen Rohr völlig hydrolysiert, während die 2,6-Verb. hierbei nicht angegriffen wird. Das entspricht ganz dem Verhalten der Säurechloride gegen Alkalien (vergl. vorst. Referat). Wie CLAUS gezeigt hat, sind die di-o-substituierten Benzamide gegen hydrolysierende Mittel sehr widerstandsfähig. Eine Ausnahme hiervon macht nur das 2,6-Dichlorbenzamid, da das 2,6-Dichlorbenzonitril durch Erhitzen mit H_2SO_4 auf 150° direkt in die 2,6-Dichlorbenzoës. verwandelt wird. Der Vf. hofft, die Ursache dieser Abweichung von der Analogie mit den entsprechenden Dibromverbb. durch spätere Verss. aufklären zu können. (Chem. News **71**. 240. 17/5.; London Chem. Soc. [25/4.*].) BODLÄNDER.

J. J. Sudborough, *Notiz über die Einwirkung von Natriumäthylat auf Desoxybenzoin.* Erhitzt man behufs Darst. von Substitutionsprodd. des Desoxybenzoins, Desoxybenzoin, $C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_5$, mit Natriumäthylat und verschiedenen Halogenverbb. in geschlossenen Röhren auf 150—160°, so entsteht immer eine beträchtliche Menge *Stilben* (Diphenyläthylen). Die Bildung dieses Stoffes rührt von der reduzierenden Wirkung des Natriumäthylats her. Gleichzeitig entsteht hierbei *Hydroxydibenzoyl*, $C_6H_5.CH(OH).CH_2.C_6H_5$, welches das erste Reduktionsprod. ist; es bildet lange, seidenartige Nadeln vom F. 63° und geht beim Erhitzen in Stilben über. Bei

der Einw. von Natriummethylat auf Desoxybenzoin entsteht kein Stilben. Dies steht im Einklang mit dem von LOBRY DE BRUYN beobachteten Verhalten von Natriumäthylat und Natriummethylat auf verschiedene aromatische Nitroverbb., in denen durch letsteres Ersatz der Nitrogruppe durch die Methoxygruppe, durch ersteres Reduktion bewirkt wird. (Chem. News 71. 240. 17/5. London Chem. Soc. [25/4.*].)
BODLÄNDER.

C. Haeussermann u. **H. Teichmann**, *Zur Kenntnis des Diamidobenzoësäuren I.* Durch Reduktion des (3,5)-Dinitrobenzoësäureäthylesters mit Zinn u. HCl erhalten Vff. den *(3,5)-Diamidobenzoësäureäthylester*, F. 84°, welcher mit gebranntem Kalk nach der Gleichung:

$$C_6H_3(NH_2)_2COOC_2H_5 + CaO = CaCO_3 + C_6H_4(NH_2)_2 + C_2H_4$$

zerfällt, dessen Chlorhydrat stänglige Aggregate bildet, dessen Sulfat mit $2H_2O$ krystallisiert, dessen Pikrat wl. in W. ist, u. dessen Diacetylverb. bei 184° schm. (J. pr. Chem. 51. 526—28. 6/5. [Februar] Stuttgart.) FROMM.

Ira Remsen, *Über die beiden isomeren Chloride der o-Sulfobenzoësäure.* Bei Behandlung des Chlorids der o-Sulfobenzoësäure mit Anilin entstanden zwei isomere Anilide. Diese leiten sich von zwei isomeren Chloriden, einem symmetrischen (I.) und einem unsymmetrischen (II.) ab:

I. $C_6H_4<^{COCl}_{SO_2Cl}$ II. $C_6H_4<^{CCl_2}_{SO_2}>O$.

Es gelang der Nachweis, daſs das Chlorid der S. in der That ein Gemisch zweier isomerer Chloride ist, und daſs von diesen das höher schm., F. 76°, das symmetrische, das vom F. 21,5—22,5°, das unsymmetrische ist. Ersteres giebt mit NH_3 Benzoylsufinid, $C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>NH$, letzteres das Ammonsalz der o-Cyanbenzolsulfons., $C_6H_4<^{CN}_{SO_2H.NH_2}$. Das Gemisch der Chloride giebt bei Behandlung mit Benzol und Aluminiumchlorid zunächst o-Benzoylbenzolsulfochlorid, $C_6H_4<^{CO.C_6H_5}_{SO_2Cl}$, u. aus diesem entsteht bei weiterer Einw. o-Benzoyldiphenylsulfon, $C_6H_4<^{COC_6H_5}_{SO_2C_6H_5}$, welches beim Schmelzen mit Ätzkali in Diphenylsulfon, $C_6H_5.SO_2.C_6H_5$, und Benzoës. zerfällt. Bei der Einw. von Phenolen auf die Chloride entstehen schlieſslich Körper von der Natur des Phenolphtaleïns; als erstes Prod. bildet sich der normale Phenyläther der o-Sulfobenzoës., $C_6H_4<^{CO_2C_6H_5}_{SO_2C_6H_5}$. Über die Einzelheiten dieser Unterss. wird im Nachstehenden berichtet. (Amer. Chem. J. 17. 309 bis 311. Mai. Johns Hopkins Univ.) BODLÄNDER.

Ira Remsen und **C. E. Coates jun.**, *I. Die Einwirkung von Anilin und von Toluidinen auf o-Sulfobenzoësäure und ihr Chlorid.* Die Vff. versuchten, die Anilide und Toluide der o-Sulfobenzoës. durch Erhitzen von deren Anilin- u. Toluidinsalzen darzustellen. Es werden die bisher nicht bekannten Salze beschrieben. Das neutrale Anilinsalz der o-Sulfobenzoës., $C_6H_4<^{COOH.NH_2.C_6H_5}_{SO_2H.NH_2.C_6H_5}$, bildet dicke Nadeln vom F. 165°. In wss. Lsg. geht es in das saure Salz $C_6H_4<^{COOH}_{SO_2H.NH_2.C_6H_5}$ über, welches mit einem Molekül W. krystallisiert und bei 108° schm. Das neutrale p-Toluidinsalz hat F. 197°, das saure, F. 100—110° und krystallisiert mit einem Mol. W. Das neutrale m-Toluidinsalz hat F. 163,5° und das o-Toluidinsalz F. 127,5°.

Beide gehen unter Abspaltung eines Moleküls Base beim Kochen der Lsg. in die sauren Salze über, welche mit $^1/_2$ Mol. W. krystallisieren; das vom W. befreite saure m-Toluidinsalz schm. bei 164°. Die Salze werden bei der Dest. gröfstenteils verkohlt. Nur aus dem neutralen p-Toluidinsalze wurde durch Dest. unter 15 mm Druck eine kleine Menge des p-Tolils erhalten. Vielleicht enthält eine gummiartige M., die bei Erhitzung der neutralen Salze auf 230° entsteht, das unsymmetrische Anil oder Tolil. Versetzt man das in W. gelöste Chlorid der o-Sulfobenzoës. mit Anilin und erhitzt auf dem Wasserbade, so bildet sich ein bei 196° schm. Anilid, $C_6H_4<^{CONHC_6H_5}_{SO_2NHC_6H_5}$, und dasselbe Anilid erhält man, wenn man eine Emulsion von Anilin in W. in der Kälte mit dem Chlorid schüttelt. Daneben bildet sich noch eine kleine Menge eines isomeren „unschmelzbaren" Anilids, das mit einem Molekül A. krystallisiert, dieses bei 160° abgiebt und bei 270—280° unter Zers. schm. Dieser Körper bildet sich als Hauptprod., wenn man das Chlorid mit Anilin bei Ausschlufs von W. erhitzt. Beide Anilide l. sich in Alkalien und in Alkalicarbonaten, werden durch SS. gefällt und greifen Calciumcarbonat nicht an.

Bei der Darst. des „unschmelzbaren" Anilids entstehen als Nebenprod. Nadeln vom F. 190,5°, die in W. und in Alkalien unl. sind und aus dem *o-Sulfobenzanil*, $C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>NC_6H_5$, bestehen. Beim Kochen mit Kalilauge geht das Anil in das Salz der *o-Sulfobenzanils.*, $C_6H_4<^{COOH}_{SO_2.NH.C_6H_5}$, über, welches bei 173° schm. und bei 200° in das Anil zurückverwandelt wird. In ähnlicher Weise wurde *o-Sulfobenzo-p-tolil*, F. 195,5°, und die bei 155° schm. Tolilsäure dargestellt. Durch Erhitzen des Chlorids der o-Sulfobenzoës. mit 2 Mol. p-Toluidin, wurde ein bei 250° noch nicht schm. *o-Sulfobenzo-p-toluid* dargestellt, und auch das isomere dem schmelzbaren Anilid entsprechende Toluid wurde erhalten. Das *o-Sulfobenzo-m-tolil* hat F. 147,5°. Auch aus m-Toluidin wurden zwei isomere Toluide erhalten, ein bei 161,5—162,5° schm. und ein bei 250° noch nicht schm., welches mit einem Mol. A. krystallisiert. Aus o-Toluidin wurde ein bei 172—175° schm. Tolil und ein dem unschmelzbaren Anilid entsprechendes o-Toluid erhalten, welches den Krystallalkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur verliert u. nur unter Zers. schm. Ein schmelzbares isomeres o-Toluid wurde nicht gewonnen. (Amer. Chem. J. **17**. 311—30. Mai. Johns Hopkins Universität.) BODLÄNDER.

Ira Remsen und **E. P. Kohler**, *II. Weitere Untersuchung der Einwirkung von Anilin auf die Chloride der o-Sulfobenzoësäure.* Der aus den vorstehenden Unterss. von REMSEN und COATES gezogene Schlufs, dafs das Prod. der Einw. von Phosphorpentachlorid auf o-Sulfobenzoës. ein Gemisch zweier isomerer Chloride sei, wurde dadurch bestätigt, dafs bei Behandlung des Prod. mit k. W. neben einem flüssigen Chlorid Krystalle eines bei 76° schm. festen Chlorids entstanden. Beim Erhitzen für sich und noch mehr mit überschüssigem Phosphorpentachlorid geht das Gemisch der Chloride in *Chlorbenzoylchlorid*, $C_6H_4Cl.COCl$, F. 137°, über. Das feste Chlorid gab bei der Einw. von Anilin in Abwesenheit von W. nur Anilinchlorhydrat u. o-Sulfobenzanil, und in Ggw. von W. nur das schmelzbare Anilid. Aus dem Gemisch der Chloride wurde in Ggw. oder Abwesenheit von W. um so mehr von dem unschmelzbaren Anilid erhalten, je mehr von dem flüssigen Anilid zugegen war. Das Anil $C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>N.C_6H_5$ zeigt ein dem Benzoylsulfinid sehr ähnliches Verhalten u. giebt beim Kochen mit verd. HCl das saure Anilinsalz der o-Sulfobenzoës., das bei Behandlung mit Kalilauge in das saure Kaliumsalz der o-Sulfobenzoës. übergeht. Die o-Sulfanilidobenzoës. entsteht durch Oxydation von o-Toluolsulfonanilid mit Permanganat; dieselbe S. wird auch aus dem Anil durch Behandlung mit k. verd. Al-

kalien erhalten, u. geht beim Erhitzen, namentlich in Ggw. von Phosphorpentachlorid, in Anil über. Es geht aus der Entstehung aus o-Toluolsulfonanilid hervor, daſs die Anilingruppe an Schwefel gebunden sein muſs, und hieraus folgt für das Anil die symmetrische Struktur; da es in theoretischer Ausbeute aus dem festen Chlorid erhalten wird, ergiebt sich auch für dieses die symmetrische Struktur und somit auch für das schmelzbare Anilid. Letzteres wird auch durch Erhitzen des Anils mit Anilin erhalten und niemals entsteht hierbei das unschmelzbare Anilid. Das schmelzbare Anilid wird durch Erhitzen mit verd. HCl allmählich in Anilin u. das saure Anilinsalz der o-Sulfobenzoës. gespalten und durch Alkalien zunächst in die o-Sulfanilidobenzoës., die mit der aus o-Toluolsulfonanilid erhaltenen identisch ist und durch weitere Einw. von Alkalien o-Sulfobenzoës. giebt. Aus der in zwei Stadien erfolgenden Einw. der Kalilauge folgt, daſs die beiden Anilinreste des schmelzbaren Anilids verschieden fest gebunden sind, u. da die Verseifung eines Sulfonanilids schwieriger von statten geht, als die eines Carbonsäureanilids, so steht das mit der dem schmelzbaren Anilid zugeschriebenen Struktur $C_6H_4<\begin{matrix}CONHC_6H_5\\SO_2NHC_6H_5\end{matrix}$ in Übereinstimmung. Das unschmelzbare Anilid läſst sich durch SS. oder Alkalien nicht verseifen. Durch Behandlung mit Benzoylchlorid entsteht Benzanilid u. ein noch nicht isoliertes Prod. Die Bildung des Benzanilids zeigt die Ggw. unangegriffener Anilinreste in dem unschmelzbaren Anilid. — Bei der Einw. von Anilin auf das Gemisch der o-Sulfobenzoylchloride entsteht als Nebenprod. infolge sekundärer Prozesse das *Anilinsalz der o-Sulfanilidobenzoësäure*, $C_6H_4<\begin{matrix}CO_2NH_2C_6H_5\\SO_2NHC_6H_5\end{matrix}$. — Das für die oben erwähnten Verss. nötige *o-Toluolsulfonanilid* wird durch die Einw. von Anilin auf o-Toluolsulfonchlorid dargestellt, F. 136°. Das Sulfonanilid ist leichter in Alkalien löslich, als das o-Tolanilid und wird durch Kochen mit Alkalien oder SS. nicht verändert, während das o-Tolanilid leicht Anilin abspaltet. Es zeigt sich hier die gröſsere Beständigkeit der Sulfonanilide gegenüber den Carbonsäureaniliden. Die Oxydation zu o-Sulfanilidobenzoës. nimmt man am zweckmäſsigsten in verd. alk. Lsg. durch Zusatz einer ungenügenden Menge Permanganat vor, weil bei Anwendung der theoretischen Menge zu viel von der entstandenen Anils. oxydiert wird. Die in h. W. ll., in k. W. wl. *o-Sulfanilidobenzoësäure* hat F. 156°. (Amer. Chem. J. 17. 330—47. Mai. Johns Hopkins Univ.) BODLÄNDER.

Ira Remsen und **A. P. Saunders**, *III. Trennung der zwei Chloride der o-Sulfobenzoësäure.* Bei den Verss. von REMSEN und KOHLER war nur das feste Chlorid rein gewonnen worden, während das flüssige Chlorid das feste leicht l. und deshalb immer mit diesem verunreinigt ist. Es gelang durch Krystallisation aus PAe., der bei niederer Temperatur verdunstete, beide Chloride rein darzustellen. Das feste Chlorid hat F. 76—77°, das früher als flüssiges Chlorid bezeichnete Prod. hat F. 21,5—22,5°. Bei Erhitzung mit W. geben beide Chloride o-Sulfobenzoës. Mit NH_3 giebt das feste Chlorid nur Saccharin und Salmiak, das flüssige das *Ammonsalz der o-Cyanbenzolsulfons.*, $C_6H_4(CN)SO_2.ONH_4$, F. 116—120°. Bei Behandlung mit Phenol geben beide Chloride schlieſslich Farbstoffe, die dem Phenolphtaleïn ähnlich sind; als Zwischenprod. entsteht aus dem festen Chlorid der *Diphenyläther der o-Sulfobenzoësäure*, $C_6H_4<\begin{matrix}CO_2C_6H_5\\SO_2.OC_6H_5\end{matrix}$, F. 117,5—118,5°. Bei der Einw. von Benzol und Aluminiumchlorid auf das Gemisch der Chloride oder auf das feste Chlorid wurde *o-Benzoylbenzolsulfonchlorid*, $C_6H_4<\begin{matrix}COC_6H_5\\SO_2Cl\end{matrix}$, F. 96—97°, erhalten, welches durch W. unter Bildung der in W. ll. *o-Benzoylbenzolsulfons.*, $C_6H_4<\begin{matrix}COC_6H_5\\SO_2Cl\end{matrix}$, zers. wird; das Kaliumsalz dieser S. zerfällt beim Erhitzen mit trocknem Ätzkali glatt in Benzoës. und

Benzolsulfons., während, wenn die Phenylgruppe an die Sulfongruppe gebunden wäre, nach der Analogie mit Diphenylsulfon eine schwierigere und kompliziertere Spaltung zu erwarten gewesen wäre. Der Äthyläther der o-Benzoylbenzolsulfons. hat F. 125,5 bis 126,5° und wird selbst in A. unter Bildung der freien S. verseift. Auch dies stimmt mit der angenommenen Konstitution des Chlorids überein, da auch der Benzolsulfonsäureäther, in welchem gleichfalls die Äthylgruppe an die Sulfogruppe gebunden ist, durch A. unter Bildung der freien S. verseift wird. Bei Behandlung des o-Benzoylbenzolsulfonchlorids mit NH_3 entsteht das bei 163° schmelzende Laktim, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C.C_6H_5\\ >N\\ SO_2\end{matrix}\right.$, und dessen Bildung spricht für die Ggw. einer Ketongruppe in dem Chlorid und somit für die angenommene Formel desselben. Das durch Einw. von Anilin auf o-Benzoylbenzolsulfonchlorid entstehende Anilid hat F. 145°. Bei weiterer Einw. von Benzol und Aluminiumchlorid auf das feste Chlorid der o-Sulfobenzoësäure oder auf das o-Benzoylbenzolsulfonchlorid entsteht *o-Benzoyldiphenylsulfon*, $C_6H_4<\begin{matrix}COC_6H_5\\ SO_2C_6H_5\end{matrix}$, F. 183,5—184°, welches beim Schmelzen mit Kali in *Diphenylsulfon*, F. 122,5—123,5°, $C_6H_5.SO_2.C_6H_5$, und Benzoës. zerfällt. Diese Rkk. sprechen für die symmetrische Formel $C_6H_4<\begin{matrix}COCl\\ SO_2Cl\end{matrix}$ des festen Chlorids der o-Sulfobenzoës. Bei der Einw. von Aluminiumchlorid und Benzol auf das flüssige Chlorid der o-Sulfobenzoës. wurde nur einmal eine kleine Menge eines bei 161—162° schm. Körpers erhalten, der vielleicht mit dem o-Benzoyldiphenylsulfon isomer ist und möglicherweise die Konstitution $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)_2\\ -SO_2-\end{matrix}>O$ besitzt, wofür auch eine auf Bildung eines Triphenylmethanderivates zurückführbare intensive Karminfärbung beim Schmelzen des Körpers mit Ätzkali spricht. (Amer. Chem. J. **17**. 347—68. Mai. Johns Hopkins University.) BODLÄNDER.

A. Bistrzycki und **J. Flatau**, *Über die Kondensation von Mandelsäure mit Phenolen.* Vorläufige Mitteilung. Bei der Kondensation von o-Aldehydsäuren mit Phenolen reagieren erstere, z. B. die Phtalaldehydsäure in der desmotropen Form, als Oxyphtalide, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ >O\\ CHOH\end{matrix}\right.$, also als Derivate aromatischer Alkohole, wenn man eine höchstens 73%ige Schwefels. als Kondensationsmittel benutzt (**94**. II. 742). Von den ähnlich konstituierten aromatischen Alkoholss. wurde zunächst die Mandels. mit Phenol und mit p-Kresol kondensiert. Das mit Phenol entstehende *Oxydiphenylessigsäurelakton*, weiße Prismen aus A., F. 113—114°, bildet sich nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}C_6H_5.CH.OH\\ \dot{C}O.OH\end{matrix} + C_6H_5OH = \begin{matrix}C_6H_5.CH.C_6H_4\\ \dot{C}O.\dot{O}\end{matrix} + 2H_2O.$$

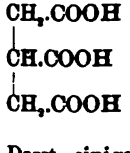
Wahrscheinlich liegt ein γ-Lakton vor. Die freie *Oxydiphenylessigsäure*, $\begin{matrix}C_6H_5\\ OH.C_6H_4\end{matrix}>CH.COOH$, krystallisiert in vierseitigen Täfelchen aus Bzl., F. 85—87°.

Das *Phenyl-p-kresylessiysäurelakton*, $\begin{matrix}C_6H_5.CH.C_6H_3.CH_3\\ \dot{C}O.\dot{O}\end{matrix}$, aus Mandelsäure und p-Kresol, krystallisiert in dünnen Prismen, F. 106°. Die freie *Phenyl-p-kresylessigsäure*, $\begin{matrix}CH_3(OH)C_6H_6\\ C_6H_5\end{matrix}>CH.COOH$, bildet vierseitige, bei 118° schm. Täfelchen aus Bzl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 989—91. 13/5. [8/4.] Berlin. Techn. Hochsch.) MEYER.

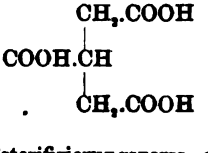
Victor Meyer, *Über die Esterbildung aromatischer Säuren.* (V. Mitteilung.) Die weiteren Unterss. über das neue Esterbildungsgesetz (**95**. I. 32. 636) ergeben,

daſs, wenn die Orthostellung neben der Carboxylgruppe durch Substituenten ersetzt, und einer derselben die OH-Gruppe ist, ebenfalls in der Kälte keine Esterbildung, z. B. bei Thymotins. (94. II. 280) stattfindet. Zur Prüfung der vom Vf. aufgestellten stereochemischen Hypothese (94. II. 280) sind weitere Verss. mit folgenden Ergebnissen angestellt: 1. Die Esterbildung tritt bei SS., in denen die COOH-Gruppe durch ein- oder mehrere zwischenliegende C-Atome weiter vom Kern abgerückt ist, glatt ein. — 2. SS., wie symmetrische Trichlor-, Tribrom-, Trinitrobenzoës. etc., geben in der Siedehitze ebenfalls keinen Ester, während dagegen SS. mit CH_3- oder OH-Gruppen als Substituenten in o-Stellung, wie Thymotins., o-Phenylsalicyls. etc., in der Hitze ziemliche Mengen Ester bilden; es haben also die die Esterbildung mit A. und HCl auch in der Wärme aufhebenden Substituenten ein viel gröſseres Atomgewicht, als diejenigen, welche nur in der Kälte hindernd wirken. Die NH_2-Gruppe scheint sich diesen Thatsachen anzuschlieſsen, die Unters. darüber ist noch nicht abgeschlossen. — 3. Verseifbarkeit isomerer Ester. Nach der Hypothese muſs dieselbe bei den durch A. und HCl schwer oder gar nicht esterifizierbaren SS. (für den Vers. wurde der Ester durch Einw. von Jodalkyl auf das Ag-Salz der betreffenden S. dargestellt) schwieriger sein, wie bei den leicht esterifizierbaren Isomeren, welche Voraussetzung durch Verseifung der beiden Chlornaphtoësäureester (95. I. 636) u. der beiden Oxynaphtoësäureester bewiesen wurde. Dies scheint ein allgemeines Gesetz zu sein. — Geschwindigkeit der Esterbildung bei o-, m- und p-substituierten SS. Wenn die Esterifizierbarkeit mit A. und HCl in der Kälte durch zwei substituierende Gruppen in der o-Stellung ganz aufgehoben wird, so wird dieselbe, falls nur eine o-Stellung ersetzt ist, sich jedenfalls verzögern, was durch vergleichende Verss. an den drei Toluyls., an o- u. m-Brombenzoës., sowie o- und m-Nitrobenzoës. bestätigt wird. — Eine weitere Unterstützung der stereochemischen Hypothese ist folgendes: Tricarballyls. (I.) giebt bei 0° glatt einen Tri-Ester, Hemimelliths. (III.) nur einen Di-Ester. Bei der ersteren befinden sich die C-Atome der COOH-Gruppen an einer offenen Kette und können um die Axe der verbindenden Valenz drehbar gedacht werden, so daſs in den Momenten, wo die Carballyls. der Formel II. entspricht, die Esterifizierung keine sonderlichen Schwierigkeiten bieten kann, während bei der Hemimelliths., infolge der Festlegung der die COOH-Gruppe tragenden C-Atome, solches unmöglich wird (vgl. nachst. Ref. von VAN LOON).

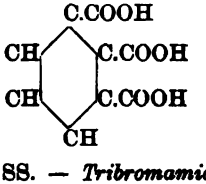
I.



II.

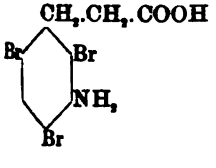


III.

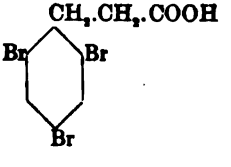


Darst. einiger bei den Esterifizierungsverss. angewandten SS. — *Tribromamidophenylpropionsäure* (IV.). 10 g m-Nitrozimmtsäureäthylester werden in 30 g Alkohol suspendiert und langsam 24 g Zinkstaub und 80 g konz. HCl eingetragen. Nach 24-stünd. Stehen wird mit Soda neutralisiert, aus der darauf mit Essigs. schwach angesäuerten Lsg. Zn mit H_2S gefällt, das Filtrat mit H_2SO_4 versetzt u. eingedampft.

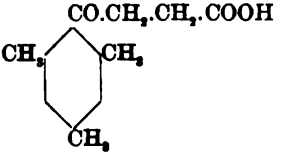
IV.



V.

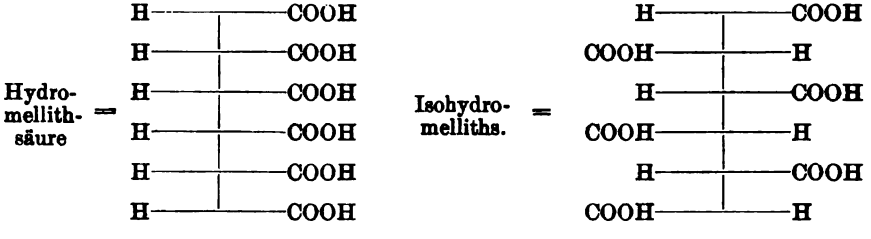


VI.



Die so konz. Lsg. des m-Amidohydrozimmtsäuresulfats wird mit überschüssigem W. behandelt, Nd. durch Lösen in NH_3 und Fällen mit HCl gereinigt u. das erhaltene Br-Derivat aus A. umkrystallisiert. Blättchen, F. 188°. — *Symmetrische Tribromphenylpropionsäure* (V.). ½-stünd. Einleiten von N_2O_3 in sd. alkoh. Lsg. der Amidos., Lösen des mit H_2O gefällten Nd. in NH_3, Wiederausfällen mit HCl u. Umkrystallisieren aus Alkohol. F. 150°. — *Symmetrische Trimethyl-β-benzoylpropionsäure* (VI.). Man läfst 5 g Mesitylen, in 45 g CS_2 gel., mit 4,16 g Bernsteinsäureanhydrid und 6,5 g Aluminiumchlorid 24 Stdn. stehen, zers. das von CS_2 getrennte Reaktionsprod. mit Eisw. und wäscht mit verd. HCl. Die so gewonnene ölige Säure wird mit H_2O fest und durch Lösen in Soda, Fällen mit HCl und Umkrystallisieren aus Lg. gereinigt. F. 109°. Mit HJ spaltet sich die S. in Mesitylen u. Bernsteinsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1254—70. 27/5. [8/5.] Heidelberg. Univ.-Lab.) v. Soden.

J. van Loon, *Über Esterbildung bei der Mellithsäure und der beiden Hydromellithsäuren.* Vf. bestätigt die nach dem Estergesetz (vgl. vorst. Ref.) von V. Meyer zu erwartende und schon lange bekannte Thatsache, dafs Melliths. mit A. und HCl nicht esterifizierbar ist. Die beiden isomeren Hexahydroderivate der Mellithsäure, welche nach v. Bayer als die Cis- und Transformen der Cyklohexanhexacarbons. angesehen, und deren Formeln, wenn man das Cyklohexan durch das Schema eines vertikalen Striches andeutet, folgendermafsen dargestellt werden können:



müssen sich gleichfalls bei der Veresterung mit A. und HCl verschieden verhalten. Hydromelliths. mufs in Anbetracht der gröfseren Raumerfüllung ihrer beiden in o-Stellung befindlichen Substituenten nach V. Meyer der Esterbildung gröfseren Widerstand entgegensetzen, als die Isosäure. Die Verss. bestätigen dies insofern, als Hydromelliths. (Darst. angegeben) überhaupt kein en Ester, Isohydromellithsäure keinen neutralen, sondern einen sauren Monoester giebt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1270—74. 27/5. [8/5.] Heidelberg. Univ.-Lab.) v. Soden.

Physiologische Chemie.

Richard Bader, *Über den Cellulosegehalt des Fichtenholzes zu verschiedenen Jahreszeiten.* Gesetzmäfsigkeiten bez. des Cellulosegehaltes des Fichtenholzes in den verschiedenen Monaten des Jahres liefsen sich nicht erkennen, es ergab sich nur, dafs die Fichte im Durchschnitt immer etwa die Hälfte ihrer Trockensubstanz an Cellulose enthält. Der Fichtensplint scheint um ein geringes cellulosereicher zu sein, als der Kern. (Chem.-Ztg. **19**. 856. Hann.-Münden. Kgl. Forstakad.) Meyer.

J. Bredt u. **W. Posth**, *Über das Alantolakton (Helenin).* Nach den im folgenden beschriebenen Unterss. der Vff. ist das von Geoffroy und Lefèbure in der Alantwurzel entdeckte, von Gerhardt und Kallen später eingehender untersuchte *Helenin* ein Lakton einer Alantols. genannten Oxys., welches als *Alantolakton* bezeichnet wird. — I. Alantolakton, $C_{14}H_{20}<^{O}_{CO}$, K_{10}. 192°, aus A. umkrystallisiert

F. 76°, mit Wasserdampf flüchtig, ll. in A., Ä., Chlf., Eg., Bzl., PAe., wl. in h. W., unl. in k. Natriumcarbonat, beim Erwärmen mit Alkali zu Salzen der Alantols. sich auflösend. — II. Additionsprodukte des Alantolaktons, erhalten durch Aufspaltung des Laktonringes. 1. *Alantolsäure*, $C_{14}H_{20}<^{OH}_{COOH}$, entsteht beim Ausfällen aus den Salzen mit verd. HCl, F. 94° (Zers. und Wasserabspaltung), ll. in Na_2CO_3, A. u. Ä. Ba-Salz, $(C_{15}H_{21}O_3)_2Ba + 5H_2O$, l. in h. W., beim Erkalten in sternförmigen Krystallen ausscheidend, bei längerem Kochen unter Einleiten von CO_2 langsame Zers. — Ca-Salz, $(C_{15}H_{21}O_3)_2Ca + 6H_2O$, leichter l. in W., wie Ba-Salz. — Ag-Salz, $C_{15}H_{21}O_3Ag$, durch Fällen der auf 55° erwärmten Lsg. des Na-Salzes mit $AgNO_3$ als krystallinisches Pulver, ll. in Ä., erhalten. — *Alantolsäuremethylester*, $C_{14}H_{20}(OH)COOCH_3$, durch Einw. von CH_3J auf Ag-Salz in Ä. gelöst erhalten, F. 83°, ll. in Chlf., Methylalkohol, Ä., Essigäther, Bzl., Aceton, Eg., wl. in PAe. — Äthylester, F. 79°, gleiche Löslichkeit. — 2. *Alantolsäureamid* wurde durch Einw. von alkoh. NH_3 auf das Alantolakton und auf den Alantolsäureäthylester erhalten, F. 197°, bildet mit Lsg. von HCl in A. das Chlorhydrat $(C_{15}H_{23}O_2N)HCl$, F. ca. 150° (zers.). Beim Auflösen in Essigsäureanhydrid entsteht das kryst. *Acetylalantolsäureamid*, F. 179°, ll. in h. Eg. — 3. *Rückbildung des Alantolakton aus dem Methylester und Amid der Alantolsäure.* Beim Erhitzen des Alantolsäuremethylesters auf 170—180° und des Alantolsäureamids auf 200° spaltet sich Methylalkohol resp. NH_3 ab unter Bildung des Alantolaktons.

III. Additionsprodd. des Alantolaktons, erhalten durch Anlagerung an die doppelten Kohlenstoffbindungen. 1. *Monohalogenwasserstoffadditionsprodukte.* a. *Alantolaktonmonochlorhydrat*, $C_{15}H_{20}O_2.HCl$, entsteht beim Einleiten von HCl in die äther. Lsg. des Laktons, Nadeln, F. 117°, bei 150° zers., läßt sich auch aus dem unten beschriebenen Dichlorhydrat durch Kochen mit absol. A. gewinnen. — *Alantolaktonmonobromhydrat*, F. 106°, wl. in k. A. — 2. *Dihalogenwasserstoffadditionsprodukte.* a. *Alantolaktondichlorhydrat* entsteht beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lsg. des Laktons unter Kühlung, F. 127—134°, l. in A. — Dieselbe Verb. wird beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lsg. von Alantols. erhalten. Das Dichlorhydrat wird beim Erhitzen auf 160° in HCl u. Alantolakton zers. — b. *Alantolaktondibromhydrat*, durch Einleiten von HBr in die alkoh. Lsg. des Laktons dargestellt, F. 117° (zers.), zl. in h. A. — 3. *Hydroalantolakton*, $C_{15}H_{22}O_2$, entsteht bei der Reduktion einer Suspension des Laktons in W. mittels Na-Amalgam. Beim Ansäuern der Lsg. fällt Hydroalantols. als weiſser Nd. aus, welcher durch Erhitzen in das Lakton verwandelt wird, aus A. weiſse Nadeln, F. 123°, K_{18}. 195°, wl. in W. und k. A., ll. in w. A., bildet mit alkoh. NH_3 das Amid der Oxys. Dieses Hydroalantolakton addiert in äther. Lsg. nicht HCl, wohl aber in alkoh. Lsg. Der H ist also an der doppelten Bindung angelagert, an welcher im Alantolaktonmonochlorhydrat HCl addiert ist. Dasselbe Hydroalantolakton entsteht bei der Reduktion von Monochlorhydrat und Dichlorhydrat des Alantolaktons. — 4. *Hydroalantolsäure.* Das Ba-Salz entsteht beim Erwärmen von Hydroalantolakton mit einer Lsg. von Barythydrat, zll. in W., zers. sich beim Einleiten von CO_2 in die wss. Lsg. u. beim Erhitzen auf 100—105°. — Ag-Salz, aus den Laugen des Ba-Salzes mit $AgNO_3$ gefällt. — *Hydroalantolsäureamid*, durch Auflösen des Laktons in alkoh. NH_3 in feinen Krystallen erhalten, F. 186° (zers.), ll. in A. — 5. *Hydroalantolaktonchlorhydrat.* Die Anlagerung von HCl an die zweite doppelte Bindung findet in äther. Lsg. nicht statt, nur in alkoh. Lsg. Das Chlorhydrat wird aus A. in feinen Nadeln, F. 120° (zers.), ll. in w. A., unl. in k. Na_2CO_3, bildet beim Kochen mit KOH eine Lsg., aus welcher durch HCl Hydroalantolakton gefällt wird.

IV. Abbau des Alantolaktons. 1. *Destillation von Alantolakton mit Phosphorpentoxyd.* Eine Mischung von 10 g Alantolakton und 10 g P_2O_5 wurde in einer

Retorte im Paraffinbad langsam erhitzt, bei 100—120° lebhafte Rk. und Destillation einer gelblichen Fl. unter Entw. von CO. Das Destillat enthält zwei KW-stoffe, $C_{12}H_{16}$, K_{10}. 132°, leicht bewegliche Fl. mit Petroleumgeruch, und $C_{12}H_{16}$, K_{10}. 152°, K. 288°. Beide KW-stoffe bilden leicht Naphtalin. — 2. *Destillation von Alantolakton mit Zinkstaub.* Ein Gemisch von 1 Tl. Lakton u. 10 Tln. Zinkstaub wird aus einem eisernen Rohre destilliert. Aufser Naphtalin wurden in dem erhaltenen Destillat zwei KW-stoffe, $C_{11}H_{16}$, K_{10}. 93—94°, Fl. von terpentinartigem Geruch, welcher sich nach der Gleichung:

$$C_{15}H_{20}O_2 + H_2 = C_{11}H_{16} + C_3H_6 + CO_2$$

gebildet hat, u. $C_{12}H_{18}$, K_{10}. 122°, K. 266° (zers.), dessen Bildung nach der Gleichung:

$$C_{15}H_{20}O_2 + H_2 = C_{12}H_{18} + 2CO + CH_4$$

stattgefunden hat. — Vff. vermuten, dafs im Alantolakton ein Hexahydronaphtalinrest vorhanden sei. — Herrn KALLEN ist es gelungen, KCN in alkoh. Lsg. an die eine doppelte Bindung des Laktons anzulagern, das so gewonnene Hydrolaktonitril bildet beim Verseifen eine Hydrolaktoncarbons., welche ein Oxydationsprod., F. 213°, bildet. — Ähnlich reagieren andere ungesättigte Laktone. Cumarin bildet z. B. mit Blaus. ein Additionsprod., welches beim Verseifen o-Oxyphenylbernsteins. bildet. (LIEBIG's Ann. **285**. 349—84. 15/5. [22/2.] Bonn. Univ.-Lab.) HESSE.

Thomas B. Osborne, *Die Proteïde der Roggensamen.* Es wurden aus dem Roggenmehl folgende Proteïde isoliert: *Leucosin*, ist in 10%iger Kochsalzlsg. und in W. l. und wird durch Erhitzen der Lsg. auf 65° koaguliert. Daneben sind in dem in W. l. Teil auch noch Proto- und Deuteroproteose enthalten. Nach Eigenschaften und Zus. sind Leucosin und Proteosen mit den aus Weizenmehl dargestellten Prodd. identisch. Das in 10%iger Salzlsg. l., in W. unl. Globulin *Edestin* ist gleichfalls mit dem Edestin aus Weizenmehl identisch. Aus dem mit 10%iger Kochsalzlösung erschöpften Roggenmehl wurde durch 75%igen A. das *Gliadin* ausgezogen; die durch fraktionierte Extraktion und Ausscheidung erhaltenen Präparate desselben zeigten vollkommene Übereinstimmung in der Zus., so dafs sich ergiebt, dafs nur ein in 75%igem A. l. Stoff in Roggenmehl enthalten ist; derselbe ist mit dem Gliadin aus Weizenmehl identisch. Das Roggenmehl enthält auch ein nur in verd. Alkalien l. Proteïd, welches indessen nicht rein dargestellt werden konnte, weil durch die alkal. Lsg. auch der in grofsen Mengen im Roggenmehl enthaltene Gummi ausgezogen wurde, von dem sich das Proteïd nicht trennen liefs. Roggenmehl giebt keinen Kleber, so dafs aus diesem Prod. nicht das in Alkalien l. Proteïd abgeschieden werden kann, was beim Weizenkleber der Fall ist. Es enthält das Roggenmehl 8,63% Proteïde, und hiervon sind: 1,76% Edestin und Proteose, 0,43% Leucosin, 4,00% Gliadin und 2,44% in Alkalien l. Prod.

	1. Leucosin. 2. Edestin. 3. Gliadin.					Mittel aus n Analysen
	C	H	N	S	O	n
1.	52,97	6,79	16,66	1,35	22,23	6
2.	51,19	6,74	18,19	23,88		1
3.	52,76	6,84	17,72	1,21	21,48	13.

(Report of the Connecticut Agric. Exp. Station for 1894. J. Amer. Chem. Soc. **17**. 429—48. Juni.) BODLÄNDER.

A. G. Perkin und **J. Geldard**, *Ein Bestandteil der Gelbbeeren.* Die Gelbbeeren enthalten aufser dem früher dargestellten Xanthorhamnin, das durch SS. in Isodulcit und Rhamnetin zers. wird, und β-Rhamnetin, welches mit Quercetin identisch zu sein scheint, eine dritte Substanz, die aus dem Gemisch der Farbstoffe durch Toluol ausgezogen werden kann und lange, dem Anthrachinon ähnliche Nadeln bildet, F.

214—215° und die Formel $C_{17}H_{14}O_7$ besitzt und aus Eg. mit 2 Mol. Krystallessigs. krystallisiert. Die Triacetylverb. $C_{17}H_{11}O_7(C_2H_3O)_3$ bildet farblose Prismen, F. 154 bis 155°, die Tribenzoylverb. farblose Nadeln, F. 204—205°, und die Dibromverb. $C_{17}H_{12}O_7Br_2$, gelbe Nadeln, die sich bei 250°, ohne zu schmelzen, zers. Durch die Einw. von Jodwasserstoff wird der als *Rhamnazin* bezeichnete Stoff in Quercetin u. 2 Mol. Jodmethyl gespalten, ist also ein Dimethyläther des Quercetins. Das Rhamnazin hat fast gar keine Färbung. Da Quercetin als Farbstoff mindestens zwei Hydroxylgruppen in o-Stellung zu einander besitzen mufs, ist eine von diesen oder beide im Rhamnazin durch eine Methoxylgruppe ersetzt. — Ein wss. Auszug der Gelbbeeren unterliegt bei 30—40° der Gärung, wobei sich ein gelbes Pulver abscheidet, während die darüber stehende Fl. eine orangebraune Farbe erhält. Das Pulver besteht aus Rhamnetin und Rhamnazin u. nur einer Spur Quercetin, während die Fl. beim Kochen mit SS. eine beträchtliche Menge reines Quercetin giebt. Das in den Gelbbeeren enthaltene Ferment zers. demnach leicht Xanthorhamnin und das Glucosid des Rhamnazins, übt aber nur geringen Einfluſs auf das Glucosid des Quercetins aus. — Es enthalten demnach die Gelbbeeren Quercetin, dessen Methyläther Rhamnetin und den Dimethyläther, Rhamnazin. (Chem. News **71**. 240—41. 17/5.; London Chem. Soc. [25/4.*].) BODLÄNDER.

W. Kühne, *Zur Darstellung des Sehpurpurs.* Reinigung des Sehpurpurs. Die Galle, welche das einzige den Purpur nicht zers. Lösungsmittel ist, löst gleichzeitig Hämoglobin auf. Um hämoglobinfreie Lsgg. des Purpurs zu gewinnen, wurden folgende Wege eingeschlagen. 1. Aus der Lsg. des Purpurs in Galle werden durch krystallisiertes Magnesiumsulfat im Überschufs Purpur und Cholate ausgeschieden, während Hämoglobin in Lsg. bleibt. Durch Auswaschen mit Magnesiumsulfatlsg. erhält man einen hämoglobinfreien Nd., der sich infolge der Ggw. von Cholaten in W. löst u. aufser dem Purpur kein Pigment enthält, denn die wss. Lsg. wird durch Belichten völlig entfärbt. Da jedoch die Ggw. von selbst ganz geringen Mengen A. in der Magnesiumsulfatlsg. den Purpur zerstört, verwendet man vorteilhaft an Stelle der mit A. krystallisierten Galle, aus welcher die letzten Spuren A. nur sehr schwierig zu entfernen sind, nach HÜFNER durch Ansäuern der frischen Galle dargestellte Glykocholsäure, deren Lsg. man mit Natriumcarbonat schwach alkalisch macht. Diese Reinigung des Purpurs empfiehlt sich für die Bearbeitung solcher Netzhäute, die ohne Härtung aus dem Augengrunde gut zu nehmen sind, also für die der Amphibien und Fische. 2. Nach Härten durch Alaun wurde die Retinae eine Stunde in viel W. gelegt, hierauf einige Stunden in 10%ige Kochsalzlsg. u. schliefslich mit wenigstens 4%iger Lsg. von Galle übergossen. Die filtrierten Lsgg. sind völlig hämoglobinfrei. Konservierung des Sehpurpurs. Zur Desinfizierung der Lsgg. dient ein Zusatz von Hydroxylamin, Froschretinae und deren Lsgg. vertrugen einen solchen von 5% 24 Stunden. Am besten konserviert man die Lsgg. durch Kochsalz, indem man sie zur Vermeidung von Verlusten durch einen Steinsalzkrystall sättigt. Durch Eindunsten sowohl der Kochsalz freien als gesättigten Lsgg. über Schwefels. erhält man eine trockene, an Sehpurpur reiche M.

Als Material zur Darst. des Sehpurpurs dienen am besten Froschretinae. (Z. Biolog. **32**. 21—28.) SIEGFRIED.

A. Chatin u. **A. Müntz**, *Beträchtlicher Phosphorgehalt der Austern.* Der Phosphorgehalt der Austerschalen (**95**. I. 794) veranlafste eine Unters. des Fleisches der Austern auf Phosphor. Es wurde gefunden, dafs 100 Tle. Trockensubstanz des Fleisches der französischen Austern 1,836 Tle. und ebensoviel der portugiesischen Austern 2,082 Teile Phosphorsäure enthielten. Eine Auster mittlerer Gröfse enthält 0,032 g (Portugal) oder 0,020 g (Frankreich) Phosphors. Der Phosphor ist im Austernfleisch in organischen Verbb. enthalten, während er in der Austernschale als Tri-

calciumphosphat vorhanden ist. Wegen des Eisengehaltes (**94**. I. 334. 432) u. wegen des nun konstatierten hohen Phosphorgehaltes ist die Auster also ein sehr gutes Nahrungsmittel, besonders da die portugiesische Auster billig ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1095—97. [20/5.*].) HESSE.

A.—B. Griffiths, *Über einen braunen Farbstoff in den Flügeldecken von Curculio cupreus.* Die Flügeldecken wurden mit einem kochenden Gemisch von A. u. Ä. extrahiert, Lsg. filtriert u. verdampft, Verdampfungsrückstand mehrmals in A. gelöst und zur Trockne verdampft, wodurch eine amorphe Substanz erhalten wurde, deren Analyse die Formel $C_{15}H_{18}NO$ ergab. Der Farbstoff ist l. in A., Ä., Eg., wird durch Einw. des Lichtes allmählich entfärbt. Die Lagg. desselben ergaben im Spektroskop keine charakteristischen Absorptionsstreifen. Vf. erteilt der Substanz den vorläufigen Namen *Cuprein*. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1064—65. [13/5.*].) HESSE.

Thezard, *Analyse eines Mumienknochens.* Vf. analysierte einen von F. DUPONT aus Egypten gebrachten Mumienknochen, dessen Alter nicht bestimmt werden konnte. Das gepulverte Material hatte D. 2,0974. Dasselbe enthielt: Wasser: 7,900, organische Substanz: 24,031, Tricalciumphosphat: 50,940, Magnesiumphosphat: 2,095, $CaCO_3$: 10,365, KNO_3: 0,270, $NaNO_3$: 0,644, NaCl: 1,338, Na_2SO_4: 0,469, Fe_2O_3: 0,240, Al_2O_3: 0,534, SiO_2: 0,800. Fluor: Spuren. Eisen, Aluminium u. Kiesels. sind nach Ansicht des Vfs. durch Berührung mit dem Erdboden in den Knochen gelangt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1126—28. [20/5.*].) HESSE.

A. E. Garrod, *Über die Färbung von Harnsäurekrystallen im Harnsedimente.* An der Färbung der Harnsäurekrystalle beteiligen sich zwei Pigmente: das gelbe Urochrom und das Uroerythrin. Je nachdem das eine oder andere vorherrscht, sind die Krystalle mehr gelb, bezw. gelbbraun oder rosa. Das in den Krystallen zweifellos eingeschlossene Eisen hat nichts mit diesen Pigmenten zu thun; welchem chemischen Körper das Eisen angehört, steht noch dahin. Hydrobilirubin u. Hämatoporphyrin wurden in den Krystallen nicht nachgewiesen. Behandelt man den Harn mit SS., so entstehen dunklere Krystalle durch Oxydation der normalen Farbstoffe. Aufserdem können Oxydationsprodd. der Phenolderivate aus Gallenfarbstoff in die Krystalle aufgenommen werden. (J. of Pathol. u. Bakteriol. **3**. 100; Centr.-Bl. inn. Med. **16**. 444.) PROSKAUER.

C. Schaerges, *Die chemischen Bestandteile der Thyreoidea.* Die neuerdings ausgedehnte therapeutische Verwendung der Schilddrüse gegen Myxoedem, Kretinismus, veranlafste Vf., die chemischen Bestandteile derselben zu untersuchen. Er fand ‚reichlich Albumine u. in Lsg. gehaltene Nucleoalbumosen'. Die Ggw. von Nucleoalbumosen schliefst Vf. befremdlicher Weise aus dem Umstande, dafs der eingetrocknete Drüsensaft, mit Soda verascht u. mit W. ausgezogen, die Phosphorsäurerkk. giebt, und dafs A. aus dem Succus einen Nd. erzeugt, welcher die Biuretrk. liefert. Der Drüsenbrei hinterliefs bei der Pepsinverdauung 3% entfetteten und bei 100° getrockneten Rückstand der frischen Drüse, welcher beim Veraschen mit Soda Phosphorsäure lieferte.

Durch Extraktion der vom frischen Safte befreiten Drüse sowohl als auch des Totalbreies mit A.-Ä. wurde eine Substanz erhalten, welche in A. l. war und mit Platinchlorid aus dieser Lsg. gefällt werden konnte. Mit Soda verascht, gab sie die Phosphorsäurerkk. Wird der Rückstand mit Kalilsg. längere Zeit gekocht, so tritt völlige Lsg. ein, doch erfolgt auf Zusatz von A. beträchtliche Trübung und nach einiger Zeit ein Nd. Diesen Nd. spricht Vf. unmittelbar als glycerinphosphorsaures Kalium an. Er folgert die Ggw. von Lecithin u. schreibt diesem eine besondere Bedeutung für die Wirksamkeit der Drüse zu. (Sehr wirksame Schilddrüsenpräparate werden hergestellt, indem die Drüsen mit Glycerin extrahiert werden, u. diese Lsg.

mit A. gefällt wird. Dieser mit A. ausgewaschene Nd. enthält also trotz hoher Wirksamkeit höchstens Spuren von Lecithin.) (Pharm. Ztg. **38**. 313—14. 11/5. Bern. Chem. Fabrik v. C. HAAF.) SIEGFRIED.

C. A. Pekelharing, *Über die Beziehung des Fibrinfermentes aus dem Blutserum zum Nucleoproteïd, welches aus dem Blutplasma zu erhalten ist.* Vfs. Ansicht, daſs das Fibrinferment die Kalkverb. eines Nucleoproteïdes sei, hat mehrfach Einwendungen erfahren. So hat LILIENFELD (**94**. II. 922) im Fibrinferment weder Phosphor nachweisen, noch durch Pepsinverdauung aus dem Ferment Nucleïn erhalten können und deshalb dem Fibrinferment die Natur eines Nucleoproteïdes abgesprochen. Hingegen gelingt es Vf., aus demselben Nucleïn abzuspalten und in diesem Phosphor nachzuweisen. Vor allem haben HALLIBURTON und BRODIE (J. of Physiol. [5.] **17** 143) eine Reihe von Bedenken gegen die Auffassung des Vfs. erhoben. Zunächst, daſs Nucleoproteïde, durch A. koaguliert, unl. werden, Fibrinferment nicht, und daſs nach der SCHMIDT'schen Methode dargestelltes Ferment kein Nucleoproteïd sei. Dem gegenüber führt Vf. an, daſs seine Nucleoproteïdkalkverbb. durch A. nicht gänzlich unl. werden, u. daſs dieselben auch bei der Fermentbereitung nach SCHMIDT erhalten werden. Den Einwand, daſs Vfs. Nucleoproteïde Magnesiumsulfatplasma nicht zur Gerinnung brachte, widerlegt Vf. durch Verss., welche zeigen, daſs diese Gerinnung auf genügenden Zusatz von Chlorcalcium eintritt. Also nur der Mangel an Kalksalzen verhindert bei Ggw. von viel Magnesiumsulfat die Bildung der Nucleoproteïdkalkverb., welche allein die Gerinnung bewirken kann. Wird diese zu kalkarmem Salzplasma, sogar zu solchem, welches Ammoniumoxalat enthält, hinzugefügt, so tritt ebenso wie auf Zusatz von SCHMIDT'schem Ferment Gerinnung ein. HALLIBURTON u. BRODIE haben schlieſslich angeführt, daſs Nucleoproteïd bei intravenöser Injektion intravaskuläre Gerinnung herbeiführt, Fibrinferment nicht. Vf. führt als Ursache des Nichteintretens der intravaskulären Gerinnung durch Fibrinfermentlsgg. deren zu starke Verdünnung an und zeigt durch einen Vers. am Kaninchen, daſs starke nach GAMGEE's Vorschrift dargestellte Lsg. von Fibrinferment intravaskuläre Gerinnung verursacht. (Cent.-Bl. f. Physiol. **9**. 102—11. 4/5.) SIEGFRIED.

Erwin Voit und **Alexander Korkunoff**, *Über die geringste zur Erhaltung des Stickstoffgleichgewichts nötige Menge von Eiweiſs.* Der Zweck vorstehender Unters. war, *das physiologische Eiweiſsminimum*, d. h. die geringste Eiweiſsmenge, welche Hunde mit der Nahrung aufnehmen müssen, um ihr Körpereiweiſs zu bewahren, festzustellen. I. Versuche mit Eiweiſs allein. Ein wohlgenährter Hund von ca. 21 kg Körpergewicht brauchte bei Fütterung von nur Eiweiſs (d. h. mit W. erschöpftes Muskelfleisch) als Minimum eine Eiweiſsmenge von 12,05 g N bei einer Hungerausscheidung von 4,01 g N. Ein ca. 30 kg schwerer Hund bedurfte Eiweiſsstickstoff $>6{,}80$, $<12{,}87$ bei Hunger-N = 3,80; eine 30 kg schwere Hündin Eiweiſs-N $>9{,}62$; II. Versuche bei Fütterung mit Eiweiſs und Fett. Eine 24 kg schwere Hündin erhielt täglich 85 g ausgeschmolzenen Schweinespeck und ausgewaschenes Fleisch in steigender Menge. Hunger-N = 4,85 g. Physiologisches N-Minimum = 7,63 g. Eine 27 kg schwere Hündin bekam täglich 130 g ausgewaschenes Fleisch und 134 g ausgelassenes Schweinefett. Hunger-N = 4,98 g. Physiologisches N-Minimum $>6{,}93$. Hündin, 28,8 kg schwer, mit Speck und Eiweiſs gefüttert. Hunger-N = 4,01 g. Physiologisches N-Minimum = 5,12 g. Hündin, 24 kg schwer. Hunger-N = 3,86 g. Physiologisches N-Minimum = 5,07 g. III. Versuche bei Fütterung mit Eiweiſs und Kohlenhydraten. Als Nahrung diente ausgewaschenes Fleisch und mit Butterschmalz gebackener Stärkekuchen. Diese Verss. ergeben verschiedene Unregelmäſsigkeiten, zeigen jedoch soviel, daſs auch hier das physiologische N-Minimum gröſser, als der Hunger-N ist.

Setzt man die Gröſse des Eiweiſszerfalles beim Hunger = 100, so ergeben sich

unter den verschiedenen Nahrungsbedingungen folgende Werte für das physiologische Eiweifsminimum:

Nahrung	Physiologisches N-Minimum
Eiweifs	368
Eiweifs mit Fett	157—193
Eiweifs mit Kohlehydrat .	108—134

Es könnte befremden, dafs durch Fettzufuhr der Eiweifsbedarf so wesentlich herabgedrückt wird, da doch bei fettfreier Nahrung dem Organismus das Körperfett zu Gebote steht. Die Erklärung geben Vff. dadurch, dafs bei Fettzufuhr die zirkulierende Fettmenge vergröfsert wird und diejenigen Stoffe von dem Zellprotoplasma in erster Linie verarbeitet werden, welche in gröfserer Menge in der Nährflüssigkeit vorhanden sind. Ebenso erklärt sich die eiweifssparende Wirkung der Kohlehydrate beim wohlgenährten Tiere. Weiter aber ist die relative Ausnutzung der verschiedenen Nährstoffe von der relativen Spaltbarkeit derselben abhängig. So ist die chemische Affinität der Zellsubstanz zu dem Eiweifs am gröfsten, darauf folgen die Kohlehydrate, auf diese die Fette.

Schliefslich ist das physiologische Eiweifsminimum auch von der Qualität der Nahrung abhängig.

An die Mitteilung dieser Unters. schliefst sich ein Anhang Erwin Voit's, polemischer Natur, an. (Z. Biolog. **32**. 58—175. München. Physiolog. Inst.) Siegfried.

Weintraud, *Über die Ausscheidung von Harnsäure und Xanthinbasen durch die Fäces.* Nach Horbaczewski soll die ausgeschiedene Harns. nicht dem Stoffwechsel des Nahrungseiweifses schlechthin, sondern einem ganz bestimmten Abschnitt des Gewebseiweifsstoffwechsels entstammen; sie soll aus dem Zerfall der Leukocyten hervorgehen, u. in einem vollkommenen Parallelismus zwischen Harnsäureausscheidung und Zahl der weifsen Blutkörperchen im zirkulierenden Blute soll diese genetische Beziehung zum Ausdruck gelangen. Bei Stoffwechselfragen wird man aber festzustellen haben, ob Harns. und Xanthinkörper allein durch den Harn abgeschieden werden. Vf. fand in einem Falle von Leukämie, bei dem der enormen Vermehrung der Leukocyten die nur gering vorhandene Steigerung der Harnsäureausscheidung nicht entsprach, erhebliche Mengen von Xanthinbasen in den Fäces des betr. Kranken: etwa das Zehnfache der Menge, die ein Gesunder in 24 Stdn. mit dem Urin ausscheidet, schied der Leukämiker pro Tag mit dem Kote aus. Aus dem N_3-Gehalte berechnet, betrug der Hypoxanthingehalt ca. 1 g pro Tag. In geringerer Menge, aber konstant, fand Vf. weiterhin auch in den Entleerungen von Gesunden u. Kranken, die nicht an Leukämie litten, Xanthinbasen vor, so dafs er die letzteren als einen normalen Bestandteil der Fäces anzusehen sich berechtigt glaubt.

Die Xanthinbasenausscheidung ist, wie Verss. lehrten, unabhängig von der Nahrung. So z. B. wurde durch reichlicheren Nucleïngehalt der Nahrung die Xanthinausscheidung mit den Fäces nicht beeinflufst, dagegen fand eine reichlichere Ausscheidung von Harns. statt. Auf das Dreifache des Normalwertes ($2^1/_2$ g) steigt beim Menschen die Harnsäureabgabe an, wenn er anstatt mit Muskelfleisch mit Kalbsthymus seinen Eiweifsbedarf deckt. Im Milchkot (bei reiner Milchdiät) fanden sich ebenfalls Xanthinbasen vor; sie können also nicht einfach Nahrungsreste sein. Am schlagendsten bewies dies auch der positive Ausfall der Unters. eines Kotes, der bei vollkommen N-freier Kost entleert worden war, und schliefslich war absolut beweisend die Unters. von Meconium eines Kindes, das mit Atresia ani zur Welt gekommen war. Hier fanden sich nicht nur Xanthinbasen, sondern auch Harns. in nicht unbeträchtlicher Menge vor.

Die Xanthinbasen — im wesentlichen scheint es Hypoxanthin zu sein — muſs man daher als einen normalen Bestandteil der Fäces ansprechen; ob dieselben als solche frei oder gebunden im Mol. des Nucleïns in das Darmlumen abgeschieden werden, ist nicht sicher festgestellt. Im Milchkot war ein Nucleïn vorhanden, das beim Kochen mit Schwefels. Xanthinbasen abspaltete — auch im Kote des Leukämikers —, aber daneben waren auch freie Xanthinbasen anwesend. (Centr.-Bl. klin. Med. **16**. 433—36. II. Med. Univers.-Klin. Berlin.) PROSKAUER.

R. Riegler, *Über das Verhalten des Saccharins zu den verschiedenen Enzymen.* Vf. hat das Verhalten des Saccharinum purum raffinatum und dessen Natriumverb., des Saccharinum solubile, beides Präparate der Firma FAHLBERG, LIST & CIE., gegen mehrere Enzyme geprüft. Er findet 1., daſs 0,05% Saccharinum purum oder solubile die Pepsinverdauung nicht beeinfluſst, 0,5% dieselbe schwächt, aber nicht aufhebt, 2. daſs 0,5% Saccharinum purum, nicht aber die gleiche Menge Saccharinum solubile die Ptyalinwirkung aufhebt, 3. daſs 0,05% Saccharinum purum die Wirkung der Diastase nicht, wohl aber 0,1% desselben aufhebt, während selbst 0,4% Saccharinum solubile ohne Einfluſs ist. Auch die Wirkung des Pankreassaftes soll durch Saccharin gehemmt werden. (Arch. des Sc. biolog. St. Pétersb. **35**. 306—8. Jassi.) SIEGFRIED.

St. Bondzyński u. **R. Gottlieb**, *Über Methylxanthin, ein Stoffwechselprodukt des Theobromins und Caffeïns.* Aus dem Harn von Kaninchen u. Hunden, an welche Theobromin verfüttert wurde, erhalten Vff. einen Nd. mit Phosphorwolframs., der mit Baryt zers. wird. Der überschüssige Baryt wird durch CO_2 entfernt und die wss. Lg. konzentriert. Der Rückstand giebt nach dem Versetzen mit NH_3 sowohl mit Silbernitrat als mit Kupferoxydulverbb. Ndd., Rkk., welche dem Theobromin nicht zukommen. Über seine Kupferoxydulverbb. u. seine Silberverb. gereinigt, erweist sich das Prod. als *Methylxanthin*, F. ca. 310°, l. in Alkalien u. daraus durch Essigs. oder Ammoniaksalze fällbar, l. in 1592 Tln. W. von 18°, in 109 Tln. sd. W., in 7575 abs. A. von 17° und in 2250 Tln. sd. A., dessen Natriumverb. mit $4H_2O$ krystallisiert, u. dessen Silber- u. Bariumsalze analysiert wurden. Durch Methylierung mit Jodmethyl über seine Silberverb. läſst sich das Methylxanthin in Coffeïn überführen. Auch aus Menschenharn läſst sich nach Einnahme von Theobromin eine Verb. gewinnen, die dem Methylxanthin gleicht, dasselbe ist bei der Einnahme von Coffeïn der Fall. Vff. sprechen die Vermutung aus, daſs das Heteroxanthin von SALOMON aus normalem Harn mit dem Methylxanthin identisch sein u. von den höher methylierten Xanthinderivaten der Pflanzennahrung abstammen könne. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1113—18. 27/5. [25/4.] Heidelberg. Pharmakolog. Instit.) FROMM.

J. G. Rey, *Über die Ausscheidung und Resorption des Kalkes.* Nachdem durch die Unterss. von RÜDEL (**94**. I. 83) festgestellt war, daſs beim Hund nach subkutaner Injektion von Kalk nur ein kleiner Teil (12—13%) im Harn ausgeschieden wird, sollte diese Arbeit die Gröſse und den Ort der Kalkausscheidung bestimmen. Drei Verss. an Hungerhunden ergaben übereinstimmend, daſs pro Kilogramm Körpergewicht und Tag im Darmkanal 0,0037 g CaO im Mittel ausgeschieden wurden und hiervon 87% im Dickdarm. Hieran schloſs sich eine Versuchsreihe, in welcher Hunden Lagg. von essigsaurem Kalk, die mit etwas kohlensaurem Natron schwach alkalisch gemacht waren, subkutan und intravenös injiziert wurden. 20—30% der injizierten Kalkmenge wurde in dem Darm, u. zwar zum gröſsten Teile in dem Dickdarm ausgeschieden. In Leber und Milz fand sich keine erhebliche Kalkmenge, im Blute war der Kalkgehalt von der normalen Gröſse 0,01% auf 0,02% gestiegen. Im Harn fand sich ca. 1—2% der eingeführten Kalkmenge. Weitere Verss. beantworteten die Frage, ob die groſsen, im Dickdarm gefundenen Kalkmengen aus dem Dünndarm stammten oder im Dickdarm selbst ausgeschieden waren. Es wurden bei

zwei Hunden, nachdem der Darm durch Ricinusöl, dem einige Tropfen Crotonöl zugesetzt waren, völlig entleert war, Ligaturen am unteren Ende des Dünndarms angelegt u. hierauf Kalklösungen subkutan injiziert. Trotzdem also hier der Übertritt von Kalk aus dem Dünndarm in den Dickdarm ausgeschlossen war, enthielt letzterer weit mehr Kalk als ersterer, so daſs eine direkte Ausscheidung des Kalkes, u. zwar der Hauptmenge, in den Dickdarm erwiesen ist. — Ein letzter Versuch zeigte, daſs von der injizierten Menge von 0,8 g CaO nach einer Stunde sich im Blute 0,3 g finden, denn 100 g Blut enthielten 0,024% CaO, u. da das Körpergewicht des Hundes 15,4 kg betrug, berechnet sich die Gesamtblutmenge auf 1,3 kg (2,2 kg, im Original wohl Druckfehler. Ref.), somit CaO des Gesamtblutes auf 0,313 g. Da in denjenigen Vers., bei welchen das Blut vier Tage nach der Kalkinjektion analysiert wurde, der Kalkgehalt beinahe ebenso hoch gefunden wurde, wird der Kalkgehalt des Blutes durch Kalkinjektion für eine Reihe von Tagen gesteigert. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **35**. 295—305. Heidelberg. Pharmakologisches Institut) SIEGFRIED.

Max Cremer, *Zucker und Zelle.* Vf. diskutiert das physiologische Verhalten des Zuckers. (Z. Biolog. **32**. 49—57. Vortrag, gehalten am 29. Sept. 1894 in der Abteilung für Physiologie der Naturforscherversammlung zu Wien.) SIEGFRIED.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Wilm, *Über Filtration von Seewasser durch Holzstämme.* Der Forstingenieur J. PFITZER machte 1894 die Entdeckung, daſs Salzwasser vermittels Filtration durch Baumstämme salzfrei und zu trinkbarem Süſswasser werden kann. Auf das eine glattgesägte Ende eines Baumstammes wird die sog. Filterkopfplatte, eine in der Mitte durchlochte Eisenscheibe, mit Schrauben fest aufgepreſst und am Rande mit einem Kautschukring, der zwischen Baumstamm und Platte eingelegt wird, gehörig abgedichtet. Mit dieser Platte wird durch einen Kautschukschlauch der Windkessel einer Saug- u. Druckpumpe in Verb. gesetzt u. das Salzwasser in der Längsrichtung der Holzfasern durch den Stamm gepreſst. PFITZER hatte für seine Vers. Weiſs- und Rotbuche angewandt.

Vf. kontrollierte die Angaben, indem er Seew. durch 1 bezw. 0,5 m lange, etwa 0,4—0,5 m im Umfang betragende Stämme verschiedener Holzarten filtrierte. Die Durchlässigkeit der Holzstämme erwies sich je nach der Beschaffenheit des Holzes als sehr verschieden. Das filtrierte W. sah anfangs gelblich und opaleszierend aus, später hell und klar und schmeckte von Anfang an salzig. Der Salzgehalt war in den ersten Litern des Filtrates etwas niedriger, als in dem nicht filtrierten W., erreichte aber bald die Höhe des Salzgehaltes des nicht filtrierten W. Nur sehr groſse (4,5 m hohe) Baumstämme waren im stande, geringe Mengen (bis zu 10 l) salzfreien W., kleinere (0,5—1 m) Stämme überhaupt kein solches trinkbares W. zu liefern. Von einer Verwendung des geschilderten Filtrationsverf. für die Praxis kann somit keine Rede sein: einmal eignen sich nur bestimmte, gut durchlässige Holzarten dafür, sodann ist das Verf. zu umständlich und teuer. Es sind sehr groſse, mit völlig unversehrter Rinde versehene Stämme dazu erforderlich; ferner liefert die Methode nur kurze Zeit trinkbares W., die Stämme verstopfen sich bald und werden unbrauchbar. (Hyg. Rundsch. **5**. 445—48. Berlin. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

George H. F. Muttall, *Über den Einfluſs von Schwankungen in der relativen Feuchtigkeit der Luft auf die Wasserdampfabgabe der Haut.* Die Vers. ergaben, daſs innerhalb Temperaturen von 28,8 bis 29,7° C. die Feuchtigkeitsgrade von 12,6 bis 63,7% relativ keinen ersichtlichen Einfluſs auf die Wasserdampfabgabe der Haut ausübten. Die Wasserdampfschwankung stellt also, solange sie nicht durch be-

hinderte Wärmeabgabe den ganzen Körper in Mitleidenschaft zieht, keine Ursache für vermehrte Wasserabgabe aus der Haut dar. Innerhalb der obigen Bedingungen betrug die Wasserdampfabgabe zwischen 274—380 g in 24 Stdn. (Arch. Hyg. **23**. 184—92. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

F. W. Brookman, *Verwertung der städtischen Abfälle in Rochdale.* In Rochdale ist schon seit 13 Jahren eine Anlage im Betrieb, die den gesamten Abfall bei Seite schafft und verwertet. Jeder Haushalt erhält ein mit einem Desinfektions- u. Desodorierungsmittel versehenes Gefäfs von 10 Gallonen Inhalt für das Kloset und ein anderes Gefäfs für den Müll. Die Gefäfse werden wöchentlich einmal abgeholt. Der Müll wird verbrannt, und durch Anwendung eines Dampfstrahlgebläses für die Luftzufuhr und eines neun Fufs breiten u. fünf Fufs langen Rostes ist es möglich, den nicht weiter vorbereiteten Müll auf die eine Seite der Feuerung zu bringen, ohne dafs die Temperatur zu sehr sinkt, weil die andere Seite der Feuerung in voller Glut bleibt und die Gase verbrennt, und weil keine kalte Luft durch den Kamin angesaugt wird. Die brennbaren Gase werden gröfstenteils im Ofen selbst verbrannt u. der Rest in einer Verbrennungskammer, in welche auch die beim Trocknen der Fäkalien entwickelten Dämpfe eintreten. Die Fäkalien läfst man in Bassins absetzen, trocknet den Bodensatz in rotierenden Cylindern, wäscht die Gase durch Urin und Kondenswässer in einem Turm, so dafs die Fll. konzentriert und die Gase von übelriechenden Stoffen gröfstenteils befreit werden, und befördert sie durch einen Exhaustor aus dem Waschturm in eine Verbrennungskammer, in der sie völlig desodoriert werden. Der konzentrierte Urin gelangt in die Trockenapparate u. dient zur Herstellung des ammoniakalischen Düngers. Letzterer enthält 12,82% Wasser, 13% NH_3, 3,05% P_2O_5; der gewöhnliche Dünger enthält 15,73% W., 8,07% NH_3, 3,75% P_2O_5. Das Gas von den Müllbrennern enthält 14,47% CO_2, das in die Verbrennungskammer eindringende Gas enthält 7,56% CO_2. Die Verbrennungskammer wird durch Gaskoks gespeist; der Dampf für alle Maschinen der Anlage einschliefslich der Dynamomaschine für die Beleuchtung wird von den Kesseln geliefert, die ausschliefslich durch den brennenden Müll erhitzt werden. Der gewöhnliche Dünger wird für sechs Pfund die Tonne, der ammoniakalische für acht Pfund die Tonne verkauft. — Der Gesundheitszustand von Rochdale hat sich seit Einführung des Systems wesentlich verbessert. (J. Soc. Chem. Ind. **14**. 340—43. 30/4. Manchester Section. 5/4.) BODLÄNDER.

Rudolf Blasius und **H. Beckurts**, *Verunreinigung und Reinigung der Flüsse nach Untersuchungen des Wassers der Oker.* Vff. schildern die bei Braunschweig obwaltenden Verhältnisse des Okerflusses, unter besonderer Berücksichtigung der Verunreinigung desselben durch industrielle Etablissements, und gehen dann zu der Selbstreinigung der Oker hinter Braunschweig über. Diesen Vorgang fassen Vff. von dem leider noch vielfach herrschenden, rein schematischen Standpunkte auf. Sie nehmen bei ihren Unterss. Rücksicht erstens auf die gehörige Verdünnung der verunreinigenden Zuflüsse, ohne hierbei zu bedenken, dafs selbst bei der stärksten Verdünnung letzterer im Flusse die pathogenen Keime immer noch nicht unschädlich gemacht sind. Als ein weiteres Moment bei der Selbstreinigung wurde zweitens der Zutritt der atmosphärischen Luft bei allmählichem mechanischen Ablagern der suspendierten Stoffe und Fortbewegung des W. geprüft. Weitere Momente der Selbstreinigung sind die Temperatur, der Zutritt des Sonnen-, bezw. des Tageslichtes.

Die Abwässer des menschlichen Haushaltes und der industriellen Etablissements, sofern sie zur Fäulnis disponierte organ. Substanzen enthalten, besonders diejenigen der Zuckerfabriken, werden am besten durch Rieselung gereinigt. (Dabei kommt es natürlich auf die sehr verschiedenen lokalen Verhältnisse an, die berücksichtigt werden müssen, um die betr. Berieselung auch wirklich zu einer hygienischen Mafsregel zu

gestalten.) Schliefslich wird als Schlufssatz ausgeführt, dafs Kies- und Sandfilter (wohl in diesem Falle nur Sand!) am besten geeignet sind, durch menschliche und industrielle Abgänge verunreinigtes Flufswasser in grofsem Mafsstabe zu reinigen und in gutes Trink- und Brauchw. zu verwandeln. (Hier hätte noch hinzugesetzt werden müssen, dafs man zur Reinigung von Flufsw. für den Trink- etc. Gebrauch nur dort greifen soll, wo aus qualitativen oder quantitativen Gründen die Verwendung des Grundw. aussichtslos ist.) (Dtsch. Viertl. f. öff. Ges. **27**. 337—60. Braunschweig.)
PROSKAUER.

M. Rubner, *Die strahlende Wärme irdischer Lichtquellen in hygien. Hinsicht. I. Teil. Wirkung der Wärmestrahlung auf den Menschen.* Ein deutliches Gefühl der Bestrahlung konnte Vf. an sich u. anderen Versuchspersonen bei 248 Skalenteilen des von ihm benutzten Galvanometers, die als Gröfse der vorhandenen Wärmestrahlung angenommen werden, und bei Benutzung eines Argandbrenners wahrnehmen; deutlich wurde dies Gefühl bei 447 u. eine unangenehme, für die Dauer unerträgliche Störung bei 1860 Skalenteilen des betr. Galvanometers. Erhöhte Lufttemperatur beeinflufst den Effekt sehr wesentlich. Um eine deutliche Empfindung der Bestrahlung hervorzurufen, sind im überheizten Raume nur $^7/_{10}$, um eine deutliche Wärmeempfindung zu erzeugen, $^6/_{10}$, u. um lästig zu fallen, $^{45}/_{100}$ derjenigen Wärme nötig, die bei 13—14° dieselben Empfindungserscheinungen auslöst. Die störenden Symptome werden also durch immer kleiner werdende Wärmezuschüsse hervorgerufen. Die individuellen Bedingungen sind ein wesentliches Moment, welches bei dem Bestreben, eine zu starke Wärmestrahlung unseres Beleuchtungsmaterials zu verhüten, wesentlich in Frage gezogen werden mufs; eine generelle Grenzbestimmung, welche für alle Fälle gleich anwendbar wäre, giebt es mithin nicht.

Nachdem Vf. seine Verss. über die Anwendung der Thermosäule zur Messung der Wärme nach absolutem Mafse mitgeteilt hatte, spricht derselbe über die absolute Gröfse des Grenzwertes für die Wärmestrahlung. 1° Multiplikatorausschlag entsprach 0,000 723 Cal. pro Minute; man empfindet bei 12° C. die Wärme deutlich, aber nicht belästigend bei 0,037 96 Grammcal., belästigend bei 0,051 61 und unerträglich bei 0,057 84 Grammcal. pro 1 qcm Hautfläche. Als praktischen Grenzwert für die verschiedenen Beleuchtungsarten sieht Vf. 0,05 Cal. für eine Minute an. Die Temperaturzunahmen der Gesichtshaut waren übrigens nicht so hohe, wie man nach den Empfindungen etwa glauben sollte. Sie scheinen durchaus nicht so grofs, dafs die Erwärmung an sich die grofse Belästigung erklärlich macht. Da die Haut unter der Kleidung 33—34° C. aufweist, ohne das brennende Hitzgefühl hervorzurufen, so müssen bei der Wirkung der strahlenden Wärme offenbar entweder die lokale Eigentümlichkeit der Gesichtshaut oder noch andere Einflüsse mitspielen. Vf. kommt auf Grund der vorliegenden Unters. zu dem Schlusse, dafs die bei Bestrahlung durch künstliche Beleuchtung sich geltend machenden Störungen nicht durch die absolute Höhe der Hauttemperatur allein erklärt werden können, sondern dafs die relativen Verhältnisse der Steigerung und die Wärmeverteilung von wesentlicher Bedeutung sind, und dafs die Wasserverdampfung und die von ihr bedingten Austrocknungserscheinungen als bedeutungsvolle Momente aufgefafst werden müssen. (Arch. Hyg. **23**. 87—144. Berlin. Hyg. Inst.)
PROSKAUER.

P. Cazeneuve, *Untersuchungen über die Sterilisierung der Milch und die Milchsäuregärung.* Vf. sterilisiert die Milch in Flaschen von 400 ccm Inhalt, deren Hals aufsen mit einem Schraubengewinde versehen ist. Hierauf wird eine Zinnkapsel mit einliegendem Gummiring als Dichtung aufgeschraubt. Die Kapsel trägt oben eine kleine konische Ausstülpung mit 0,5 mm weiter Öffnung an der Spitze. Die gefüllten Flaschen werden ganz in einem Wasserbad versenkt, dieses langsam zum Sieden gebracht und eine Stunde lang im Sieden erhalten. Nach dieser Zeit werden unter

W. durch von der Seite her ausgeführtes Niederdrücken der Ausstülpung die Flaschen geschlossen u. schliefslich der Flaschenverschluſs noch mehrmals mit Paraffin überzogen. Der beim Kochen entwickelte Wasserdampf u. die aus der Milch ausgetriebene CO_2 verdrängen alle Luft aus den Flaschen, so daſs den aëroben Milchsäurebakterien der O entzogen ist. In derartig behandelter Milch sind nach den Erfahrungen des Vfs. alle pathogenen Mikroben getötet und die Milchsäurebakterien zum wenigsten in ihrem Wachstum vollständig aufgehalten; dieselben gewinnen die Fähigkeit, S. zu bilden, erst nach Übertragung auf andere Nährsubstanzen (Gelatine) zurück. Diese Milch soll sich unbegrenzt lange unverändert halten, hinsichtlich Verdaulichkeit und Nährkraft der rohen Milch wenigstens gleich sein und weder die gelbe Verfärbung, noch den unangenehmen Geschmack der bei 110—120° sterilisierten zeigen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 502—9.) SCHMITZ-DUMONT.

Hocard, *Fälschungen in Frankreich.* Würste aus Pferdefleisch. 1892 wurden in Paris 16 483 Pferde, 206 Esel, 43 Maultiere geschlachtet, entsprechend 4 049 950 kg Fleisch. Von diesem kommen nur ausgewählte Stücke zum Verkauf, der Rest wird auf Wurst verarbeitet. Pferdefleischhaltige Würste müssen in Paris als solche deklariert sein. Zur Prüfung auf Pferdefleisch wird offiziell das Verf. von EDELMANN und BRÄUTIGAM (**94**. I. 485) eingehalten. (Rev. intern. falsific. **8**. 148.) SCHMITZ-DUMONT.

B. Fischer, *Fälschungen in Deutschland* (Forts. v. **95**. I. 1035). Gebrauchsgegenstände: In den Deckeln von Biergläsern fand sich 16,5—86,6%. — Spezialitäten: Dr. WHITE's amerikanisches Haarwasser, zum Färben der Haare, besteht aus einer parfümierten Pb-Acetatlsg. mit suspendiertem S; Pb-Gehalt 0,26 bis 0,32%. — Nufsextrakt, Haarfarbe, enthielt in 100 ccm 0,92 g Cu. — W. SEEGER's verbesserte Haarfarbe enthielt 1,02% Cu. — Cleopatra's Haarwiederhersteller enthielt $PbSO_4$. — Dr. SERNAU's Haarfarbe, eine ammoniakalische $AgNO_3$-Lsg. mit 0,41% Cu als Nitrat. — In FUNKE's Crinin, eine ammoniakalische $AgNO_3$-Lsg.; FUNKE's Kapillaröl A., alkoh. Lsg. von Tannin; FUNKE's Kapillaröl B., wss., schwach blaue Lsg. von $Na_2S_2O_3$. — WUTH's Haarregenerator, Lsg. von von Pb-Acetat mit suspendiertem S, 0,2% Pb-Gehalt. — ROSETTER's Haarregenerator, von CH. ZIMMERMANN, wss. Lsg. von Glycerin mit suspendiertem Bi-Nitrat und S. — Vernolith, Desinfektionsmasse für Aborte etc., besteht aus 1 Teil Gasteer und 4 Teilen gelöschtem Kalk. — Meat-Preservekrystall enthielt 75,5% $Na_2SO_3 + 7H_2O$. — Excelsior Konservierungssalz enthielt 73,5% $Na_2SO_3 + 7H_2O$. — Petroleum; die fortlaufende Kontrolle zeigte, daſs Petroleum, welches wesentlich mehr als 10% (beobachtet wurden 23,5—42,5%) über 270° siedender Bestandteile enthält, als ungeeignet für Beleuchtungszwecke zu beanstanden ist. Derartiges schlecht raffiniertes oder in betrügerischer Absicht aus minderwertigen, sehr hoch und niedrig siedenden Ölen gemischtes Petroleum kann überdies die Gesundheit durch Verbreitung schädlicher Gase schädigen.

Cigaretten aus Tabakabfällen enthielten etwa 5% Sand, der indessen natürlicher Bestandteil des Tabakabfalles ist. (Rev. intern. falsific. **8**. 145—47. Städtisches Laboratorium. Breslau.) SCHMITZ-DUMONT.

Analytische Chemie.

Edward K. Landis, *Die indirekte Analyse von Gemischen, die einen gemeinsamen Bestandteil enthalten.* Es werden die bekannten Formeln zur Berechnung der Zus. der Gemische aus den Versuchsdaten angegeben. (J. Amer. Chem. Soc. **17**. 466—68. Juni.) BODLÄNDER.

P. Cazeneuve und **E. Haddon**, *Über Unzuverlässigkeit des Cremometers bei Bewertung des Fettes in pasteurisierter Milch.* Nach Verss. der Vff. ist der Cremometer (jeder Konstruktion) bei pasteurisierter Milch nicht verwendbar, während er für Milch, welche bei 98—100°, bezw. 110—115°, unter Ausschluſs der Luft sterilisiert wurde, den gleichen Rahmgehalt wie für die rohe Milch angab. War beim Kochen der Milch an der Luft Oxydation oder Übergang des Caseïns in die unl. Modifikation eingetreten, so versagte der Cremometer. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 500—2.)
SCHMITZ-DUMONT.

N. Tarugi, *Praktische Darstellung der Thioessigsäure und Gebrauch derselben bei der Toxikologie* (vgl. **95**. I. 358). Ein Strom von H_2S, welcher sehr lange Zeit durch ein Untersuchungsobjekt geleitet wird, um Arsensulfid auszufällen, kann selbst geringe Mengen von Arsen mit sich bringen u. schlieſst nach der Meinung des Vfs. eine absolute Garantie der Arsenfreiheit aus. Vf. will daher H_2S durch Thioessigs. ersetzen. Die *Thioessigsäure* gewinnt man am vorteilhaftesten durch vorsichtige Dest. gleicher Gewichtsteile von Phosphorpentasulfid u. Eg., welchen $^1/_3$ vom Gewichte des Pentasulfids an Glassplittern beigemengt ist. Fängt man das bei dieser Destillation zwischen 90 u. 100° Übergehende auf, so erhält man eine Thioessigs., welche noch Spuren von Arsen (herstammend aus dem Pentasulfid) enthält; destilliert man aber die S. zum zweiten Male und fängt das zwischen 90 u. 95° Übergehende auf, so resultiert eine absolut reine, arsenfreie Thioessigsäure. Zu einer auf Arsen zu untersuchenden Fl. giebt man 2—3 ccm Thioessigs. und kocht dieselbe auf, worauf alles Arsen sofort quantitativ ausgefällt wird. (Gaz. chim. ital. **25**. I. 269—73. 4/5. [4/4.] Pisa. Chem. Pharm. Instit.)
FROMM.

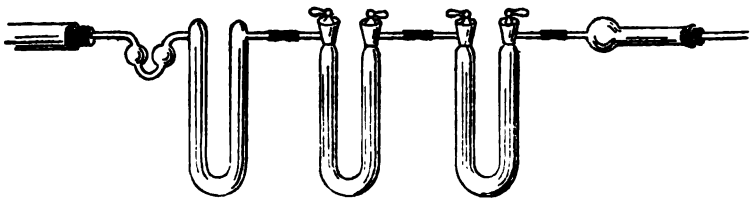


Fig. 5.

J. Bredt und **W. Posth**, *Zweckmäſsige Absorptionsapparate für die Elementaranalyse.* Vff. empfehlen für die Elementaranalyse die Verwendung von Natronkalkröhren an Stelle der Kaliapp. welche durch den Gegendruck der Kalilauge den Gang der Verbrennung stören. Der Natronkalk absorbiert die CO_2 sehr energisch, so daſs das zur Sicherheit vorgelegte zweite Natronkalkrohr an Gewicht kaum zunimmt. Um den Gang der Verbrennung zu kontrollieren, wird in ein an das Chlorcalciumrohr angeschmolzenes U-förmiges Röhrchen ein Tropfen W. gebracht. Die anzuwendenden Natronkalkröhren müssen sehr gut eingeschliffene Stopfen besitzen, welche auch im nicht gefetteten Zustande vollständig dicht sein müssen, was durch Evakuation mittels der Wasserstrahlpumpe bei eingeschaltetem Manometer konstatiert wird. Fig. 5 giebt die Anordnung der App. wieder. — Das Natronkalkrohr muſs mindestens nach zwei Verbrennungen neu gefüllt werden. (LIEBIG's Ann. **285**. 385—86. 15/5. Bonn. Univ.-Laboratorium.)
HESSE.

Pollacci, *Eine neue Technik der Untersuchung von Harnsedimenten.* Man läſst den Urin, wie gewöhnlich, in einem Kelchglas sich absetzen, entfernt die über dem Sediment stehende Fl., vermischt nun die letztere mit der sogen. HAGEN'schen Fixationsfl., die aus 200 aq. dest., 1 NaCl, 5 Na_2SO_4 und 0,5 $HgCl_2$ besteht, und

läfst nach dem Umrühren 24 Stdn. stehen, gieſst dann ab und untersucht das Sediment mkr. Die sämtlichen Gebilde desselben sehen wie im frisch untersuchten Sediment aus u. erhalten sich unverändert als Dauerpräparat, wenn das Deckgläschen mit Terpentinharz geschlossen wird. Beim Färben des Präparates mit wss. Methylenblaulsg. (1 Stde. lang) werden hyaline wie granulierte Cylinder und Epithelien sehr deutlich sichtlich. (Riform. med. Nr. 296; Centr.-Bl. inn. Med. **16**. 445.) PROSKAUER.

Fr. Heusler, *Über die Bestimmung des Schwefels im Petroleum.* Der App., welcher die Bestimmung geringer S-Mengen gestattet, besteht aus einer kleinen Petroleumlampe mit Cylinder, welche unter einer luftdicht abschlieſsbaren Glasglocke steht, einem Rückfluſskühler und einem zwischen beiden befindlichen eigenartigen Mittelstück, welches das Abflieſsen der aus dem Kühlrohr abtropfenden Fl. in einen seitlichen Kolben ermöglicht. Die mit ca. 25 g des zu untersuchenden Petroleums gefüllte und gewogene Lampe wird angezündet, unter die Glocke gesetzt und mit Mittelstück und Kühler verbunden. Während nun ein langsamer Luftstrom, welcher vorher ein Natronkalkrohr passiert hat und so reguliert wird, daſs vollständige Verbrennung stattfindet, durch den App. geht, tropft gleichzeitig eine Permanganatlsg., die stets im Überschuſs vorhanden sein muſs, durch das Schlangenrohr des am oberen Ende mit Glaswolle gefüllten Kühlers, nimmt die S-haltigen Bestandteile auf und läuft seitlich durch das Mittelstück in einen Kolben ab. Nach Verbrennung eines genügenden Quantums Petroleum, welches durch Wägen der Lampe nach beendetem Vers. ermittelt wird, kocht man die im Kolben angesammelte Permanganatlsg. mit HCl und fällt mit $BaCl_2$ aus. Der App. ist von C. GERHARDT, Bonn, zu beziehen. (Z. Angew. Ch. **1895**. 285—86. 15/5. Bonn. Chem. Univ.-Inst.) v. SODEN.

H. N. Warren, *Nachweis und Bestimmung des Selens im Meteoreisen.* Es wurden 10 g des Meteoreisens in grobe Feilspäne verwandelt, mit Schwefelblumen gemischt und in einem Verbrennungsrohre im Sauerstoffstrome erhitzt. Es ging Schwefeldioxyd und Selen oder selenige S. über, welche in W. aufgefangen wurden. Die Lsg. wurde erhitzt, und das ausgeschiedene Selen wurde gewogen. Selen scheint in Meteoreisen sehr verbreitet zu sein. Der Vf. teilt folgende Analysen des von der Grundmasse befreiten Meteoreisens verschiedener Meteorite mit. 1 und 2 Meteorit von Bohumilitz, 3. Pallaseisen, 4 Elbogen, 5 und 6 Wüste Atacama.

	Fe	Ni	Co	Cu	Mn	Se
1.	90,10	6,54	0,24	—	0,12	0,23
2.	94,51	2,54	0,32	—	—	0,05
3.	95,04	3,20	0,12	0,20	0,12	0,04
4.	88,20	8,20	0,12	—	0,23	0,06
5.	70,01	20,02	—	—	—	0,08
6.	86,52	10,52	0,12	—	—	0,05.

(Chem. News **71**. 249—50. 24/5. Liverpool.) BODLÄNDER.

Louis Campredon, *Bestimmung des Schwefels in Roheisen, Stahl u. Schmiedeeisen.* Die Methode des Vfs. besteht darin, daſs der S der Metalle durch Einw. von verd. HCl oder H_2SO_4 in gasförmige Verbb. übergeführt wird, u. die gebildeten Gase gemischt mit CO_2 u. H durch eine erhitzte Porzellanröhre geleitet werden. Dadurch werden alle Gase in H_2S übergeführt, dieses wird in eine schwach saure Lsg. von Zinkacetat geleitet, in welcher das gebildete ZnS durch Jodlsg. titriert wird unter Anwendung von Natriumhyposulfit zum Zurücktitrieren des überschüssigen J u. von Stärkelsg. als Indikator. Zur Kontrollierung wird zuletzt ein Gefäſs mit Bleiacetatlösung vorgelegt, an dessen Färbung oder Nichtfärbung man konstatieren kann, ob etwas H_2S mit der Zinklsg. nicht reagiert hat. — Vf. rühmt dieser Methode Genauigkeit u. Schnelligkeit nach, so daſs man in 30 Minuten eine Schwefelbestimmung

in Stahl und Eisen machen kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1051—54. [13/5.*].) HESSE.

L. de Koningh, *Die Citratmethode zur Bestimmung von Phosphorsäure.* Bei der Analyse von hauptsächlich Kalk als Base enthaltenden Phosphaten ist eine grofse Menge Citronens. (ca. 40 g auf 1 g Calciumphosphat) nötig, um die Fällung durch Ammoniak zu verhindern. Das Ammon-Magnesiumphosphat scheidet sich dann aber nur sehr allmählich aus, und es ist nötig, 48 Stunden stehen zu lassen. Vf. hat weiter untersucht, ob die Fällung der Phosphors. durch die grofse Menge Citronens. beeinträchtigt wird. Er fand, dafs bei Anwendung von 40 g Citonens. etwa 0,0018 g P_2O_5 entsprechend 0,003 g Magnesiumpyrophosphat in Lsg. bleiben. Übrigens kann der Grund hierfür auch vielleicht nur in der nötigen grofsen Wassermenge liegen. Abweichend hiervon fand SMETHAM (Analyst **15**. 107), dafs für je 5 g Citronens. 0,0075 g Magnesiumpyrophosphat in Rechnung zu bringen seien. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **7**. 138—39. Mai.) MUHLERT.

Lindeman u. **Motten**, *Über das Ammoniummanganophosphat und seine Anwendung zur volumetrischen Bestimmung der Phosphorsäure.* Die von den Vff. angegebene Methode zur Best. der Phosphors. beruht darauf, dafs letztere als Ammoniummanganophosphat ausgefällt, das Mn in Superoxyd verwandelt und die freie Phosphors. auf jodometrischem Wege bestimmt wird. Der Gang der Analyse ist folgender: Von einer alk. Phosphatlsg. nimmt man eine solche Menge, dafs der Gehalt an Phosphors. 100 mg nicht übersteigt, und löst dieselbe in 50 ccm W. Zu dieser Lsg. werden gegeben: 10 ccm einer 20%igen NH_4Cl-Lsg., 10 ccm NH_3, 25 ccm Ammoniumcitratlsg. (150 g Citronens., 500 ccm NH_3 und 1000 ccm W.) und 25 ccm einer 25‰igen Mangansulfatlsg. Dann wird das Ganze zum Sieden erhitzt und 5 Min. lang gekocht. Der nach dem Erkalten ausgefallene Nd. wird filtriert und mit 100 ccm einer 0,5%igen NH_4Cl-Lsg. gewaschen. Unter diesen Verhältnissen wird das Ammoniummanganophosphat stets schön krystallisiert erhalten, während nach den früher angegebenen Methoden ein amorphes Prod., welches schlecht zu filtrieren ist, entsteht. — Unlösliche Phosphate werden erst auf gewöhnliche Weise gel., die Phosphors. durch Ammoniummolybdat gefällt, Nd. in 10 ccm NH_3 gel., Lsg. auf 50 ccm verd. u. dann die Reagenzien zur Ausfällung des kryst. Ammoniummanganophosphats zur Lsg. hinzugegeben.

Das ausgefällte Ammoniummanganophosphat wird dann in verd. HCl gel., Lsg. auf 200—300 ccm mit W. verdünnt u. zur Lsg. 1—4 ccm H_2O_2 gegeben. Nachdem der Nd. ausgefällt ist, wird nach Zufügung von 20 ccm einer 10%igen KOH-Lsg. 10 Min. bis zum vollständigen Vertreiben des H_2O_2 gekocht. Nach dem Erkalten giebt man 20 ccm 20%igen HCl hinzu und nach einiger Zeit 20 ccm einer 10%igen KJ-Lsg. Das ausgefällte Jod wird dann mit Natriumhyposulfit titriert. Die Reaktionsgleichung ist:

$$5MnO_2 + 20HCl + 10KJ = 5MnCl_2 + 10KCl + 5J_2.$$
$$5J_2 + 10Na_2S_2O_3 = 5Na_2S_4O_6 + 10NaJ.$$

Die $5J_2$ entsprechen dann $3P_2O_5 = 426$ Phosphorsäure. — Vff. bestimmten die Löslichkeit des Ammoniummanganophosphats und fanden, dafs bei den oben angegebenen Bedingungen eine Menge gelöst bleibt, welche ungefähr 4 mg Phosphors. entspricht. Die erhaltenen Resultate müssen also um 4 mg Phosphors. vermehrt werden. — In zwei Tabellen geben Vff. die von ihnen bei Bestimmung einer alk. Phosphatlsg., sowie eines natürlichen Phosphats gewonnenen Resultate an, welche nach der Korrektur mit den berechneten Daten gut übereinstimmen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 523—33. 20/5. [1/5.*].) HESSE.

A. L. Winton, *Über einige Bedingungen, welche die Genauigkeit der Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid beeinflussen.* Setzt man Platinchlorwasserstoff zu einer verd. Lsg. der Chloride, so scheidet sich das Kaliumplatinchlorid beim Eindampfen in ziemlich grofsen, von Einschlüssen freien Oktaëdern aus, die durch Trocknen bei 100° fast völlig wasserfrei erhalten werden. Dagegen fällt aus einer konz. Lsg. der Chloride das Kaliumplatinchlorid beim Zusatz der Platinchlorwasserstoffs. als feinkörniges Pulver, welches aus dendritisch verzerrten regulären Krystallen besteht und viel Flüssigkeitseinschlüsse enthält, die erst nach längerer Erwärmung auf 160° eintrocknen. Es ist deshalb zweckmäfsiger, das Kaliumplatinchlorid aus einer verd. Lsg. zu fällen, den Nd. bei 100° zu trocknen und zur Berechnung die aus den genauen Atomgewichten sich ergebenden Faktoren 0,306 88 für KCl und 0,1939 für K_2O anzuwenden. Hierbei erhält man genauere Resultate, als wenn man nach Fresenius aus konz. Lsg. fällt, bei 130° trocknet u. die konventionellen, aber falschen Faktoren 0,3056 und 0,193 08 anwendet. In Ggw. von viel Chlornatrium oder von Magnesiumsulfat erhält man bei Fällung aus verd. u. aus konz. Lsg. etwas niedrigere Zahlen, aber auch hier führt die Fällung aus verd. Lsg. leichter zu genauen Resultaten. Die Temperatur beim Eindampfen, die Ggw. von freier HCl oder H_2SO_4 und die Form der Schale, in welcher die Lsg. eingedampft wird, beeinflussen das Resultat nicht. (J. Amer. Chem. Soc. **17**. 453—66. Juni. Connecticut Agric. Exp. Station.) Bodländer.

H. Forestier, *Analyse von Stahl und Gufseisen. — Auszug aus dem von Adolf Carnot der Untersuchungskommission von Baumaterialien gelieferten Bericht.* Die Arbeit enthält eine Zusammenstellung der bekannten analytischen Methoden der Eisenuntersuchung auf C, Si, P, S, Mn, Cr, Wo, Ti, Vd, Al, Ca, Mg. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 583—91. 20/5.) Hesse.

George C. Stone, *Die mafsanalytische Bestimmung des Zinks und ein neuer Indikator für Ferrocyanid.* Bei der Titration von Zink durch Ferrocyankalium müssen alle Metalle der Eisengruppe entfernt sein. Es gelingt leicht, durch Behandlung der mäfsig sauren Lsg. mit Bariumcarbonat das Eisenoxyd, die Thonerde und das Chromoxyd zu entfernen, jedoch bleibt hierbei das Mangan gelöst, welches die Bestimmung des Zinks stört. Man läfst am besten das Mangan in der Lsg., titriert sofort nach der Filtration vom Bariumcarbonat und den Hydroxyden mit Ferrocyankalium das Zink und Mangan, bestimmt in einer besonderen Probe des Filtrats das Mangan durch Titration mit Permanganatlsg. und zieht die dem Mangan entsprechende Menge Ferrocyankaliumlsg. von dem Gesamtverbrauch ab. Der Manganferrocyanidnd. hat bei höherer Temperatur schwankende Zus. Bei gewöhnlicher Temperatur, bei welcher die Rk. vorzunehmen ist, soll er die Zus. $Mn_3[Fe(CN)_6]_2$ besitzen (?), so dafs drei Atome Mangan vier Atomen Zink entsprechen. Als Indikator für einen Überschufs des Ferrocyanids können Uransalze nicht angewandt werden, weil sie mit dem Manganferrocyanidnd. reagieren. Am besten ist eine verd. Lsg. von Kobaltnitrat, von der ein Tropfen auf einer Porzellanplatte neben einen Tropfen der titrierten Lsg. gebracht wird, ohne dafs sich die Fll. vermischen. Sowie Ferrocyankalium im Überschufs zugegen ist, tritt an der Berührungsstelle der beiden Tropfen eine schwach grünliche Linie auf. Durch einen besonderen Vers. mufs festgestellt werden, bei welchem Gehalt der Lsg. an überschüssigem Ferrocyankalium die Färbung der Grenzlinie erkennbar ist, und dieser Überschufs ist in Abzug zu bringen. — Die Resultate der Kontrollversuche, für welche Rotzinkerz, Franklinit, Blende, Willemit u. andere Materialien dienten, sind befriedigend. Ggw. von Blei stört nicht, Kupfer kann durch Blei oder zusammen mit diesem durch Aluminium ausgefällt werden, Kadmium mufs durch H_2S ausgefällt und der H_2S im Filtrat durch Oxydation entfernt werden. (J. Amer. Chem. Soc. **17**. 473—77. Juni. New-York Section. [9/3.*].) Bodl.

P. Jannasch u. E. v. Cloedt, *Über quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd.* (XI. Mitteilung.) 1. Trennung von Wismut und Quecksilber. Die Fällung des Wismuts als Hyperoxydhydrat geschieht in der (**95**. I. 1042) beschriebenen Weise. Es wurde diesmal durch Dest. im Vakuum gereinigtes Wasserstoffsuperoxyd benutzt, so daſs der Nd. frei war von SiO_2, Al_2O_3 etc. Bei sehr sorgfältigem Auswaschen genügt eine einmalige Fällung. Das Quecksilber wird nach dem Ansäuern im Filtrat als Sulfid gefällt.

2. Trennung von Blei und Quecksilber. Auch hier wurde die Trennung durch Eintragen der salpetersauren Nitratlsg. beider Metalle in die ammoniakalische Oxydationsflüssigkeit ausgeführt. Man soll den Bleisuperoxydniederschlag unter wiederholtem Umrühren $^1/_2$—1 Stunde vor dem Filtrieren stehen lassen. Über die weitere Behandlung desselben s. l. c.

3. Trennung von Mangan und Quecksilber. Die Nitratlsg. (0,3—0,4 g Substanz), 10 ccm konz. Salpeters. und 50 ccm W. wurden in eine Mischung von 30 ccm H_2O_2, 30 ccm konz. NH_3 und 50 ccm W. eingetragen. Nach $^1/_2$-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade setzt sich der Nd. ab. Weitere Behandlung s. l. c. Bei sorgfältigem Auswaschen genügt einmalige Fällung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 994—96. 13/5. [28/4.] Heidelberg. Univ.-Lab.) MEYER.

Low, *Die Jodidprobe für Kupfer.* Der Kupfergehalt wird bestimmt durch Titrieren des nach der Gleichung:

$$2Cu(C_2H_3O_2)_2 + 4KJ = Cu_2J_2 + 4KC_2H_3O_2 + 2J$$

abgeschiedene J. Zum Titrieren wird eine Lsg. von $Na_2S_2O_3$ benutzt (etwa 38 g des krystallisierten Salzes in 1 l), welche in folgender Weise auf 1 ccm = 0,01 g Cu eingestellt wird: 0,200 g reines Kupferblech werden in einem Kolben von etwa 250 ccm Inhalt durch 4 ccm konz. HNO_3 gelöst und vorsichtig auf 1—2 ccm eingedampft; nach Zusatz von 5 ccm W. und 5 ccm konz. NH_3 muſs nach Ansicht des Vfs. eine Minute lang zum Kochen erhitzt werden, damit die S. des CuN_2O_6 vollständig neutralisiert wird. Hierauf werden 6 ccm Eg., 40 ccm k. W. und nach erfolgter klarer Lsg. 3 g KJ zugegeben; endlich wird das J mit der Thiosulfatlsg. titriert u. danach der Wert der Lsg. korrigiert. — 1 g des zu prüfenden Erzes wird in einem 250 ccm-Kolben mit 10 ccm konz. HNO_3 gekocht bis fast zur Trockne, dann mit 10 ccm konz. HCl 2—3 Minuten gekocht und nun mit 10 ccm konz. H_2SO_4 bis zum reichlichen Entweichen von H_2SO_4-Dämpfen erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit 100 ccm W. verd., zum Kochen erhitzt und vom $PbSO_4$ abfiltriert. Filtrat und Waschw., welche <75 ccm betragen müssen, werden in ein Becherglas von 7,5 cm Durchmesser gebracht, ein 7 cm langes und 4 cm breites Aluminiumblech, dessen Ecken rechtwinkelig umgebogen, so hineingelegt, daſs die umgebogenen Ecken auf dem Gefäſsboden aufstehen, u. nun das bedeckte Becherglas 6—7 Minuten zum Kochen erhitzt; dann ist alles Cu gefällt (bei stärkerer Verd. muſs länger gekocht werden). Man trennt das Cu möglichst durch Dekantieren von der Fl., löst es durch 3—4 ccm konz. HNO_3, setzt zur vollständigen Oxydation des etwa vorhandenen As $^1/_2$ g $KClO_3$ zu und kocht auf 1—2 ccm ein; doch darf die Konzentration nicht bis zur Bildung von basischen Salzen oder CuO getrieben werden. Des weiteren verfährt man nun wie bei der Titerstellung. 3 g KJ genügen für alle Erze mit $<30\%$ Cu, für reichere 5 g. Die farbigen Jodide von Pb u. Bi beeinträchtigen die Schärfe der Endrk. nur, wenn sie in sehr groſser Menge vorhanden sind. Die Genauigkeit soll noch gröſser als die der elektrolytischen Methode sein. (Eng. and min. Journ. **1895**. 9/2.; Berg.-Hüttenm.-Ztg. **1895**. 174—75.) SCHMITZ-DUMONT.

Allerton S. Cushman, *Über eine neue Methode zur Trennung von Kupfer und Kadmium in der qualitativen Analyse.* Kadmium wird aus einer an Alkalichloriden

konzentrierten, schwach sauren Lsg. durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt u. kann hierdurch vom Kupfer bequemer getrennt werden, als durch Cyankalium oder durch Behandlung der Sulfide mit verd. Schwefels. Bei der Einw. von verd. HCl und viel Alkalichlorid auf das Kadmiumsulfid wird dieses gel., wobei die Bildung des Doppelchlorids eine Rolle spielt:

$$CdS + 2NaCl + 2HCl = CdCl_2.2NaCl + H_2S.$$

Man versetzt etwa 2 ccm der Lsg. von Kupfer und Kadmium mit etwas HCl und etwa 20 ccm gesättigter Kochsalzlsg., leitet H_2S ein, filtriert vom Schwefelkupfer in ein trockenes Reagensglas u. läfst einige Tropfen W. vorsichtig an der Wandung herabfliefsen. Es tritt an der Berührungsstelle von W. u. Lsg. ein gelber Ring von Schwefelkadmium auf. Die Rk. ist noch schärfer, wenn man mit Ammoniak überschichtet; doch können hier andere Metalle stören. — Auch die Sulfide von Blei u. Wismut l. sich in konz. angesäuerten Lsgg. von Alkalichloriden. Der Vf. will diese Rkk. und ihre Bedeutung für die qualitative und quantitative Analyse weiter untersuchen. (J. Amer. Chem. Soc. **17**. 379—83. Mai. St. Louis.) BODLÄNDER.

E. Proksch, *Nachweis von Rheum im Harne.* Da Harn nach Gebrauch von Rhabarberpräparaten alk. Wismuttartratlsg. reduziert und demnach die Täuschung hervorrufen kann, dafs ein Zuckergehalt vorliegt, so empfiehlt Vf., vorher auf Rheum zu untersuchen, und giebt folgende Rkk. an: Rheumhaltiger Harn giebt, mit HCl versetzt und mit Xylol ausgeschüttelt, auf Zusatz von KOH nach 5—10 Min. an der Berührungsfläche einen rosafarbenen Ring. Nimmt man an Stelle von Xylol Chlf., so entsteht ein violetter Ring. Mit SO_2 und Chlf. geschüttelt, wird das Chlf. rosarot. Mit Sulfanils. und Xylol entsteht eine weinrote Färbung. (Z. Österr. Apoth.-V. **49**. 337—38. 10/5. Salzburg.) v. SODEN.

R. T. Thomson, *Formaldehyd, sein Nachweis in der Milch und sein Wert als Konservierungsmittel.* Zum Nachweis des Formaldehyds, welches zur Konservierung der Milch Verwendung findet, destilliert man von 100 ccm Milch etwa 20 ccm ab, versetzt diese mit fünf Tropfen einer ammoniakalischen 2%igen Silbernitratlsg. und läfst im verschlossenen Gefäfse mehrere Stunden im Dunkeln stehen. Schon zwei Grains des 40%igen Formalins in einer Gallone Milch lassen sich nach Destillation von 100 ccm der Milch durch eine Schwarzfärbung und dunklen Nd. nachweisen. Eine kolorimetrische Bestimmung des Formaldehyds auf diesem Wege liefs sich nicht durchführen, weil das Silber gröfstenteils an den Wandungen festsitzt. Ein Zusatz von 4—5 Tropfen der 40%igen Formaldehydlsg. zu 100 ccm Milch genügt, um dieselbe wochenlang unverändert zu erhalten. Man kann hiervon bei der Aufbewahrung von Kontrollproben Gebrauch machen. Eine allgemeine Verwendung des Formaldehyds als Konservierungsmittel ist zu beanstanden, bis die Unschädlichkeit nachgewiesen ist. Versuche mit verschiedenen Konservierungsmitteln ergaben, dafs der Milchsäuregehalt bei längerem Stehen nach Zusatz von 8,75 Grains der 40%igen Formaldehydlsg. zur Gallone etwa ebenso grofs ist, als nach Zusatz der vierfachen Menge Salicyls. oder Bors., die in einem Gemisch äquivalenter Mengen Bors. und Borax enthalten ist. Bors. ohne Borax hat nur geringe konservierende Wirkung. Benzoës. schützt Milch gleichfalls nur wenig. (Chem. News **71**. 247—48. 24/5. Glasgow.) BODLÄNDER.

Seyda und **Woy**, *Beiträge zur Untersuchung der Medizinalungarweine.* Da der in den Ungarweinen vorhandene Zucker aus einem fast gleichen Gemenge von Dextrose und Lävulose besteht, so ist die Polarisation desselben, wenn unter besonderen Vorsichtsmafsregeln vorgenommen, von Bedeutung. Die Weinprobe wird zu diesem Zweck genau neutralisiert, durch Eindampfen vom A. befreit, mit Bleiessig gefällt

und mit Natriumphosphatlsg. entbleit. Die Polarisation wird in einem App. (von SCHMIDT und HÄNSCH) mit doppelter Quarzkeilkompensation bei bestimmter Temperatur (20°) ausgeführt. Aus der gewichtsanalytisch gefundenen Menge Gesamtzucker, als Invertzucker berechnet, und der Polarisation läfst sich der Gehalt des Weines an beiden Zuckerarten auf Grund angegebener Gleichungen mit zwei Unbekannten leicht berechnen. Die Kommissionsbeschlüsse über Weinunterss. vom Jahre 1884, welche den Zucker nur gewichtsanalytisch nach FEHLING mit einigen Abänderungen bestimmen und als Traubenzucker berechnen lassen (Vff. geben einige Verbesserungen der Methode an), geben, da Cu von Dextrose stärker als von Invertzucker reduziert wird, allein kein richtiges Resultat, was in aufgestellten Tabellen erläutert wird, während die aus Gewichtsanalyse u. Polarisation berechneten Mengen Dextrose und Lävulose den wirklich vorhandenen sehr nahe kommen. — Auch die Bestimmung des Extraktrestes in Ungarweinen, welche 4 g für 100 ccm betragen soll, und die bei der Berechnung (Extrakt minus Zucker) des Gesamtzuckers als Dextrose zu ganz falschen Ergebnissen führen kann, würde mit Hilfe der Polarisation sehr genau werden. (Z. Angew. Ch. **1895**. 286—91. 15/5. Breslau. Chem. Lab. v. SEYDA u. WOY.) v. SODEN.

C. J. Lintner u. **E. Kröber**, *Über die Verwendung des Glucosazons zur quantitativen Bestimmung von Dextrose, Lävulose und Saccharose.* Die analytischen Unterss. der Vff. zeigten, dafs genannte Zuckerarten sich vorteilhaft u. mit genügender Genauigkeit durch die Osazone ermitteln lassen. Für die Praxis besonders wichtig ist die durch das Osazon direkt mögliche quantitative Bestimmung der Dextrose neben Maltose, Isomaltose und Dextrinen, welche mit Hilfe der Reduktion u. Polarisation allein nicht ausführbar ist; ferner die Stärkebestimmung in Biertrebern und in Substanzen, welche neben Stärke noch Gummi und schleimige Stoffe enthalten, die, mit S. invertiert, reduzierende Körper, doch keine Dextrose geben.

Die zur Abscheidung der Dextrose als Osazon anzuwendende Lsg. darf in 20 ccm nicht wesentlich mehr als 0,2 g Dextrose enthalten; zuzusetzen sind hierauf 1 g Phenylhydrazin und 1 g 50%ige Essigs.; Erhitzungsdauer $1^1/_2$, bei Ggw. von Dextrin 2 Stunden. Der Nd. ist mit 60—80 ccm h. W. zu waschen und 3 Stunden bei 105—110° zu trocknen. 1 Osazon = 1 Dextrose, bei Anwesenheit von Maltose und Dextrin = 1,04 Dextrose. — Unter ähnlichen Bedingungen ist für Lävulose der Faktor 1,43. — Saccharose giebt auf gleichem Wege nur geringe Mengen Osazon, sie mufs zuvor invertiert werden, dann entspricht 1,33 Osazon = 1 Saccharose. — Bei Ggw. von Saccharose fallen die Werte für Dextrose etwas zu hoch aus. (Z. ges. Brauw. **1895**. 153—55. 10/5. Gärungschem. Laboratorium. Technische Hochschule München.) SCHMITZ-DUMONT.

K. Komers und **E. Petziwal**, *Invertzuckerbestimmung mittels des Gooch'schen Tiegels.* Vff. prüften die Verwendbarkeit des GOOCH'schen Tiegels zur Filtration u. Bestimmung des aus der FEHLING'schen Lsg. ausgeschiedenen Cu_2O im Vergleich mit dem SOXHLET'schen Asbestfilter. Die Oxydation des Cu_2O zu CuO ist eine unvollständige; bei Invertzuckerbestimmungen in Melassen und Rohzuckern, wo man nach HERZFELD mit 10 g Substanz arbeitet, erhält man trotzdem für technische Zwecke befriedigende Resultate. Bei Stärkebestimmungen sind die Resultate der angewandten geringen Mengen wegen unbrauchbar. Die Reduktion zu Cu ist gleichfalls unvollständig, weil der Nd. in das Asbestfilter eindringt. Dazu kommt, dafs bei gröfseren Mengen von Nd. derselbe beim Filtrieren nicht vollständig zurückgehalten wird. Vff. empfehlen deshalb die Verwendung des GOOCH'schen Tiegels für den gedachten Zweck nicht. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. u. Landw. **24**. 294—99. Wien. Chem.-techn. Vers.-Stat. d. Centr.-Ver. f. Rüb.-Zuck.-Ind.) HAEFCKE.

A. Stift, *Nachtrag über die Pentosen- und Pentosanbestimmung durch die Furfuroldestillation in Zuckerrüben, Futter- und Nahrungsstoffen.* Im Anschluſs an eine frühere Mitteilung (**95**. I. 448) über die Methode TOLLENS berichtet Vf. über seine weiteren Verss., betreffend das Vorkommen der Pentosen und Pentosane in verschiedenen Vegetabilien. Zum Trocknen des Hydrazon-Nd. bediente er sich mit Erfolg der SCHWACKHÖFER'schen Vakuumtrockentrommel. Zur Berechnung des Furfurols diente die Formel: Hydrazon × 0,516 + 0,0104. Die Multiplikation der Furfurolprozente mit 2,09 ergab die Pentosenzahl, mit 1,84 die Pentosanzahl.

Material	Pentose %	Pentosan %	Material	Pentose %	Pentosan %
Wiesenheu I . .	20,86	18,36	Leindotterkuchen	9,07	7,99
„ II . .	21,64	19,06	Malzkeime . . .	14,12	12,44
Melassenfutter I .	15,93	14,02	Reisfuttermehl .	5,73	5,04
„ II .	15,88	13,98	Gerstenschrot . .	7,96	7,01
Rapskuchen . .	11,50	10,12	Sesamkuchen . .	3,87	3,40
Rüben I . . .	2,09	1,84	Pferdebohnen . .	3,43	3,02
„ II . . .	2,26	1,99	Speisemöhre . .	1,13	0,99
„ III . . .	2,22	1,95	Spinat	1,02	0,90
„ IV . . .	2,12	1,88	Sauerkraut . . .	0,96	0,85
„ V . . .	1,96	1,73			

Schwierig ist die Furfurolbestimmung in Melassen und Osmosewässern, wegen des anhaltenden starken Schäumens derselben bei der Destillation mit HCl und der fast durchweg unvollständigen Fällung des Destillats mit Phenylhydrazinacetat. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. u. Landw. **24**. 290—94. Wien. Chem.-techn. Vers.-Stat. d. Centr.-Ver. f. Rüb.-Zuck.-Ind.) HAEFCKE.

Technische Chemie.

Ed. Jensch, *Die Kupferlasurgruben bei Wallerfangen, Kreis Saarlouis.* Der in den Gruben des Simberges und Gansenberges vorkommende Kupferlasurhaltige Sandstein, — einer alten Inschrift zufolge scheinen die Römer hier schon Bergbau betrieben zu haben — wurde Mitte dieses Jahrhunderts auf Cu in der Weise verarbeitet, daſs derselbe fein gemahlen in groſsen Bottichen mit HCl ausgelaugt, und die erhaltenen $CuCl_2$-Lagg. mit Fe-Abfällen gefärbt wurden. Infolge Verarmung der Erze und Steigerung der HCl-Preise muſste schon nach wenigen Jahren der Betrieb wieder eingellt werden. (Z. Angew. Ch. **1895**. 292—93. 15/5.) V. SODEN.

C. R. Volmer, *Über Vorkommen, Eigenschaften und Wirkungen der Karamelkomponenten des Rohrzuckers.* Der Vf. giebt zunächst einen Überblick der Unterss. über die Karamelbildung aus Rohrzucker und schlieſst daran die Mitteilung von Untersuchungsresultaten an karamelhaltigen Prodd., die sich infolge der Verwendung zuckerhaltigen Wassers als Speisewasser in dem Dampfkessel und im Dampfrohr gebildet hatten. Die Substanzen bestanden aus Karamelan, Karamelen u. Karamelin und einem kohligen Rückstand. Sehr groſs war der Aschengehalt; die Asche enthielt viel Eisenoxyd und sehr viel Carbonate, während das Speisewasser von Carbonaten nahezu frei war. Die Bildung der Carbonate erfolgte erst bei der Veraschung aus salzartigen Verbb. der Karamelsubstanzen mit Metalloxyden. Das Eisen stammte aus den Wandungen der Kessel und Dampfröhren. Durch besondere Verss. wurde festgestellt, daſs die beim Erhitzen aus Zucker unter Bildung von Karamel abgespaltenen Elemente des Wassers zusammen mit dem als S. funktionierenden Karamel

auf das Eisen oxydierend wirkt, wobei Eisenoxyd entsteht. Bei weiterer Erhitzung des Karamels mit dem Eisenoxyd wird dieses zu magnetischem Eisenoxydoxydul reduziert. Bei letzterem Prozefs entsteht aus dem Karamel eine poröse, sehr leicht entzündliche Substanz, die sich auch in den Dampfkesseln fand. Durch die Ggw. des Eisens wird die Karamelbildung beschleunigt. Gleiches findet auch bei Beimengung von metallischem Kupfer zum Zucker statt; auch hierbei tritt im weiteren Verlauf der Einw. die Oxydation des Karamels und die Reduktion des Oxyds zu Oxydul sehr stark hervor. — Die Bildung der Sedimente in den Kesseln und die Anätzung des Metalls war eine so bedeutende, dafs es wunderbar erscheint, dafs keine Explosion erfolgte. (Die Abhandlung wurde 1883 verfafst und erst jetzt durch H. BODENBENDER veröffentlicht.) (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1895**. 451—74. Mai. Paderborn.) BODLÄNDER.

W. Borchers, *Apparat zur Elektrolyse elektrothermisch geschmolzener Substanzen.* (Figur 6.) In einem eisernen Tiegel *T* befindet sich eine Chamotte-Bodenplatte *B* und die stählerne, durch ein Kupferrohr *R* u. die Klammer *V* mit der Stromleitung verbundene Kathode *K*. Durch Einstampfen wird *T* mit dem Oxyde *F* des elektrolytisch zu gewinnenden Metalls so ausgefüttert, dafs nur die Oberfläche von *K* frei bleibt. *A* ist die Kohlenanode durch die eiserne Klammer und Fufsgestell mit der Stromleitung *P* verbunden; *U* eine gufseiserne Fufsplatte, *J* eine den Tiegel *G* isolierende Schieferplatte. *E* und *X* sind Zu- u. Abflufsrohre für W., welches, *R* durchfliefsend, die Kathode kühlt und so Legierung derselben mit dem abgeschiedenen Metall verhindert. *S* ist ein Stichloch zum Abziehen des Metalles während des Betriebes. Der App. eignet sich zur *Vorführung der Aluminiumgewinnung.* Seine Brauchbarkeit ist an die Bedingung geknüpft, dafs das zu gewinnende Metall schwerer als der Elektrolyt ist, und dafs sein F. nicht viel über 1000° liegt. Er wird geliefert von E. LEYBOLD Nachfolger Cöln a/Rh. (Ztschr. Elektrotech. und Elektrochemie **1895**. 40—42. Duisburg.) SCHMITZ-DUMONT.

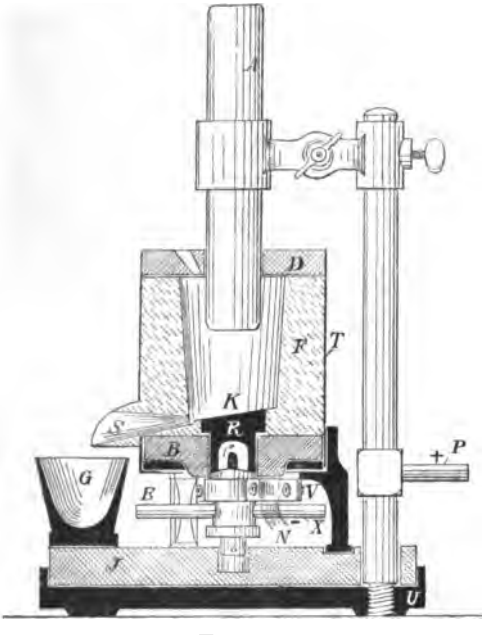


Fig. 6.

F. W. Küster, *Über die Bestimmung der Halogene in organischen Substanzen nach Carius und die Anwendbarkeit der Volhard'schen Silberbestimmung hierbei.* Vf. benutzt für die CARIUS'sche Methode eine 50 cm lange „Einschmelzröhre" von SCHOTT u. Genossen in Jena von 2 mm dickem Glase, 12 mm lichter Weite, welche ca. zehnmal gebraucht werden kann. In die Röhre wird $^1/_2$ g $AgNO_3$, 16—20 Tropfen HNO_3, D. 1,5, und 0,1—0,2 g Substanz, welche in einem einseitig geschlossenen Röhrchen abgewogen wird, eingeführt, die Röhre mit Fliefspapier umwickelt und in

einem etwas schräg im Bombenofen liegenden Eisenrohr auf 320—340° erhitzt. Bei diesen Verhältnissen soll sehr selten ein Springen eintreten. Nach dem Erhitzen wird der Rohrinhalt in eine Porzellanschale gespült und einige Zeit auf dem Wasserbad digeriert, durch einen GOOCH'schen Tiegel filtriert und 1½ Stde. im VICTOR MEYER'schen Tiegeltrockner (mit Xylol beschickt) getrocknet.

Die von VOLHARD ausgearbeitete Abänderung des CARIUS'schen Verf. (LIEBIG's Ann. **190**. 37) ist nach eingehenden Unterss. des Vfs. deshalb nicht brauchbar, weil durch die Glassubstanz ziemliche Mengen Ag aufgenommen werden, welche dann nicht titriert werden. Vf. stellte mehrere Verss. mit verschiedenen Gläsern an, um deren Aufnahmefähigkeit für Silber zu bestimmen. (LIEBIG's Ann. **285**. 340—88. 15/5. [22/2.] Marburg. Univ.-Lab.) HESSE.

K. J. Bayer, *Einige kleine Notizen über Hochofengase und Hochofenprodukte.* Im Anschluſs an die von ARTH mitgeteilten Beobachtungen über die durch Waschungen der Hochofengase erhaltenenen Salze (Jod- u. Chlorkalium und -calcium) (**95**. I. 564) teilt Vf. mit, daſs auch er in einer belgischen Eisenhütte beim Extrahieren des feineren Flugstaubes, welcher sich in den vom Hochofen führenden Gasableitungsröhren ablagert, beträchtliche Mengen von Jodiden nachweisen konnte. Der wss. Auszug dieses Flugstaubes setzte gelbe Nadeln ab, die offenbar aus Jodthallium bestanden. Vf. meint, daſs das Jod den Kohlen des belgisch-rheinisch-westphälischen Kohlenbeckens entstammt. Bemerkenswert ist ferner das Vorkommen sehr schöner, klar bräunlicher oder grünlicher Krystalle von Zinkoxyd im Zwischenraum zwischen Kernschaft und Mantel des Hochofens, sowie das Auftreten von Blättchen von Jodblei an kälteren Stellen des Gestellsteines. Auch reines Blei wurde häufig gefunden. Salzartige Massen enthielten vorwiegend Chlorkalium u. wenig Chlornatrium. (Chem.-Ztg. **19**. 855—56. 8/5.) MEYER.

Patente.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von o-äthylierten 1,3-Ketonsäureäthern.* Nach Patent Nr. 77 354 erhält man durch Einw. von Orthoameisensäureäther auf 1,3-Ketonsäureäther bei Ggw. von Essigsäureanhydrid Äthoxymethylenderivate der 1,3-Ketonsäureäther. Wird in diesem Verf. das Essigsäureanhydrid durch Acetylchlorid ersetzt oder durch A., der etwas Salzs. oder Schwefels. oder Chlorzink oder Eisenchlorid enthält, so entstehen o-Äthylderivate dieser Ketonsäureäther, $R.C(OC_2H_5):CH.COOC_2H_5$; der Acetessigäther liefert nach diesem Verf. den von FRIEDRICH entdeckten Äthoxycrotonsäureäther:

$$CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5 + CH(OC_2H_5)_3 + CH_3.COCl = CH_3.C(OC_2H_5):CH.COOC_2H_5 + CHO.OC_2H_5 + CH_3.COOC_2H_5 + HCl,$$

der Acetondicarbonsäureäther den β-Äthoxyglutaconsäureäther $COOC_2H_5.CH_2.C(OC_2H_5):CH.COOC_2H_5$, ein farbloses Liquidum vom K. 146—147° bei 11 mm Druck. (Patentbl. **16**. 398. DRP. 80 739. 12/11. 93.)

P. Duden, Jena, *Darstellung von Hydraxin.* Bei der Einw. von salpetriger S. auf Hexamethylenamin entstehen zwei Nitrosoverbb., das Dinitrosopentamethylentetramin und Trimethylentrinitrosamin. Beide Nitrosoverbb. können entgegen einer früheren Angabe von P. GRIESS und HARROW durch die Einw. reduzierender Mittel leicht zu Amidokörpern reduziert werden, die bei der nachfolgenden Behandlung mit Mineralss. Diamid abspalten. Zu dieser Rk. eignen sich besonders Zinkstaub, Eisenfeile, Aluminiumpulver, Magnesiumpulver u. Natriumamalgam in alkalischer, ammoniakalischer u. essigsaurer Lsg. Die Abscheidung des Hydrazins aus der Reaktionsmasse geschieht am zweckmäſsigsten als Benzalazin oder in Form des swl. Sulfats. (Patentbl. **16**. 333. DRP. 80 466. 20/2. 94.)

W. Eschweiler, Hannover, *Herstellung von methylierten Diaminen.* Erhitzt man Diamine oder deren Salze mit überschüssigem Formaldehyd auf höhere Temperatur, so gehen die zunächst entstandenen Methylenverbb. unter Kohlensäureabspaltung in die am Stickstoff methylierten Verbb. über. Formaldehyd kann in wss. Lsg. angewendet werden; auch kann man statt dessen ein Gemenge von Oxymethylen u. W. oder Paraformaldehyd und W. oder auch Oxymethylen oder Paraformaldehyd ohne W. benutzen. Die Rk. beginnt langsam schon bei Wasserbadtemperatur; zur genügend raschen Vollendung hat sich eine Temperatur von 130—160° als notwendig erwiesen. Am besten wird daher die Operation in Autoklaven oder anderen geschlossenen Gefäßen (Röhren, Druckflaschen) vorgenommen, welche eine Steigerung der Temperatur auf 160° ermöglichen. (Patentbl. **16**. 333. DRP. 80 520. 17/12. 93.)

G. Link, Wiesbaden, *Darstellung von Oxy-i-butyrylphenolen.* Wenn man Acetonlsgg. der Phenolalkalien mit einem geringen Überschuß an Chlf. u. einem kleinen Überschuß derjenigen Menge von Ätznatron oder Ätzkali, welche zur Chlorauslösung nötig ist, mehrere Stunden am aufsteigenden Kühler kocht, so entstehen die Oxyisobutyrylverbb. der angewendeten Phenole. An Stelle von Chlf. lassen sich auch die äquivalenten Mengen von Acetonchloroform, Acetonbromoform, Bromoform, Chloral, Bromal und deren Hydrate, sowie Tetrachlor- (bezw. brom-) Kohlenstoff verwenden. Die Rk. wurde mit Phenol, α- und β-Naphtol durchgeführt. Die dargestellten Verbb. sollen in der Medizin Verwendung finden. (Patentbl. **16**. 422. DRP. 80 986. 14/7. 94.)

E. Merck, Darmstadt, *Darstellung von Brenzkatechin.* Während die Dioxybenzolmonosulfos. in der Alkalischmelze nur geringe Mengen Brenzkatechin liefert, läßt sich durch Erhitzen der Brenzkatechinmonosulfos. mit Schwefels. (25- bis 30- oder 50%ig), an deren Stelle man auch andere Mineralss., etwa Salzs. oder Phosphors., anwenden kann, unter Druck auf höhere Temperatur (vorteilhaft 180—220°) eine glatte Spaltung erzielen. Für dieses Verf. kann man die Brenzkatechinmonosulfos. auch in Form ihres etwa durch Zusammenschmelzen von α-Phenoldisulfos. u. Ätzalkali hergestellten Bildungsgemisches anwenden. Man erhält auf diese Weise mehr als 50% der theoretischen Brenzkatechinmenge, und es ist außerdem ermöglicht, das Brenzkatechin auch aus der α-Phenoldisulfos., wobei sich das Zwischenprodukt Brenzkatechinmonosulfos. bildet, zu erzeugen. (Patentbl. **16**. 376. DRP. 80 817. 8/8. 93.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Herstellung von Hydrochinon und seinen Homologen.* Man läßt Persulfate auf Phenol, bezw. dessen Homologe mit unbesetzter p-Stellung in alk. Lsg. einwirken u. spaltet die zunächst dabei erhaltenen esterschwefelsauren Salze durch Erwärmen mit SS. Eine Isolierung der Estersalze zwecks nachheriger Spaltung ist unnötig. Man kocht nach Abtrennen des unangegriffen gebliebenen Phenols, bezw. Phenolsubstitutionsprod. die saure Lsg. auf und isoliert das gebildete Oxyphenol auf die übliche Weise. Man trägt z. B. in eine Lsg. von 1,2 kg Carbols. und 2,5 kg Natronhydrat in 75 kg W. allmählich 3 kg Kaliumpersulfat ein u. läßt 1—2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 40° stehen. Nach beendigter Rk. leitet man Kohlens. ein, destilliert unverändertes Phenol mit Wasserdampf ab, kocht den Rückstand mit verd. S. und schüttelt das Hydrochinon mit Ä. aus. (Patentbl. **16**. 422. DRP. 81 068. 26/4. 94.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Darstellung von Vanillin.* Die Salze der aromatischen p-Sulfoderivate des Protokatechualdehyds vom Typus des p-Benzolsulfoprotokatechualdehyds lassen sich in der m-Stellung methylieren, ohne daß bei dieser Operation eine Abspaltung der Sulfogruppe oder eine Umlagerung stattfindet. Werden die so gebildeten unl. aromatischen Sulfoderivate des Vanillins (z. B. das bei 69—70° schmelzende Benzolsulfovanillin oder das bei 115° schm. Toluolsulfovanillin) mit überschüssigem Alkali bis zur Lsg. gekocht, so erfolgt Spaltung in das Alkalisalz des Vanillins und das Alkalisalz der betreffenden aromatischen Sulfos. (z. B. benzol-, bezw. toluolsulfosaures Alkali). (Patentbl. **16**. 318. DRP. 80 498. 3/11. 93.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Darstellung von Protokatechualdehyd-m-äthyläther.* An Stelle des Halogenmethyls oder methylschwefelsauren Salzes in dem durch Patent Nr. 63 007 geschützten Verf. zur Darst. von Vanillin läfst man Halogenäthyl oder äthylschwefelsaures Salz auf ein Dimetallsalz des Protokatechualdehyds einwirken. Durch mehrfaches Umkrystallisieren des Natronsalzes kann der Protokatechualdehyd-m-äthyläther bei ca. 71° schmelzend erhalten werden. Ihm kommt ein dem Vanillin ähnlicher, sehr intensiver Geruch zu. (Patentbl. 16. 399. DRP. 81 071. 2/6. 94.)

Basler chemische Fabrik, Bindschedler, Basel, *Darstellung von Benzoësäuresulfinid (Saccharin).* Die Thiosalicyls., $S_2(C_6H_4CO_2H)_2$, wird durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid in das Säurechlorid (krystallisiert aus Bzl., K. 154°), dieses durch Behandlung mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat in das entsprechende Amid (krystallisiert aus Eg., K. 239°) und letzteres endlich durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (oder ähnlichen Oxydationsmitteln) direkt in das Saccharin übergeführt. (Patentbl. 16. 333. DRP. 80 713. 25/11. 93.)

L. Lederer, München, *Darstellung aromatischer Oxycarbonsäuren.* Durch Überführung in die entsprechenden homologen Phenoxacetss. mittels Chloressigs. lassen sich Gemenge von homologen Phenolen vermöge der verschiedenen Löslichkeit genannter SS., bezw. deren Salze leicht trennen. Diese Phenoxacetss. können durch Schmelzen mit Ätznatron oder Ätzkali in Oxycarbonss. übergeführt werden. Der Prozefs ist in der Weise zu erklären, dafs das Alkali unter gleichzeitiger Oxydation der Seitengruppen den Glykolrest $-CH_2.COOH$ abspaltet. Da die rohen Phenole leicht zugänglich sind, eignet sich das Verf. zur Darst. von Oxycarbonss. der aromatischen SS. So erhält man z. B. aus o-Kresoxacets. durch Verschmelzen mit zwei Teilen Ätznatron bei 260—270° die Salicyls. (Pbl. 16. 376. DRP. 80 747. 22/4. 94.)

J. D. Riedel, Berlin, *Darstellung von p-Acetylamidophenylhydrazin.* p-Amidoacetanilid, nach bekannter Methode dargestellt, wird diazotiert und aus der Diazoverb. nach V. Meyer u. Lecco mittels Zinnchlorür in salzsaurer Lsg. das salzsaure p-Acetylamidophenylhydrazin gewonnen. Aus diesem erhält man durch Zerlegung mit heifser Sodalsg., Ausschütteln mit einem Gemisch von gleichen Teilen A. und Ä. und Verdunsten dieses Gemisches das freie Hydrazin als einen braunen Sirup, der in der Kälte zu einem hellgelben Kuchen erstarrt. Das p-Acetylamidophenylhydrazin ist in A. ll., kaum in Ä., PAe. und Bzl., leichter in Chlf., aus welchem es in hellgelben Nadeln vom F. 110° krystallisiert. Es soll zur Darst. von pharmazeutischen Präparaten und Farbstoffen Verwendung finden. (Patentbl. 16. 398. DRP. 80 843. 6/12. 93.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Amidotolylphenylamin und dessen Homologen.* Beim Erhitzen von salzsaurem o-p-Toluidin auf 260—270° bildet sich in glatter Weise ein Monophenyl-, resp. Monotolylsubstitutionsprod., indem nur ein Wasserstoffatom der in para-Stellung zur Methylgruppe befindlichen Amidogruppe durch den Phenyl-, resp. Tolylrest ersetzt wird. Aus 1 Teil salzs. o-p-Toluylendiamin und 4 Teilen p-Toluidin erhält man z. B. nach 20-stünd. Erhitzen auf 260—270° das p-Tolyl-p-amido-o-toluidin. Aus Lg. krystallisiert die Base in derben, sternförmig gruppierten, schneeweifsen Prismen vom F. 69—70°. Sie ist in Ä., Methylalkohol, Äthylalkohol, Bzl. sehr leicht, in Lg. schwer l., in W. unl. In salzsaurer Lsg. läfst sie sich diazotieren, die Diazoverb. giebt Farbstoffe. (Patentbl. 16. 422. DRP. 80 977. 11/5. 94.)

P. Becker, Moskau, *Darstellung beständiger sulfosaurer Tetrazosalze.* Durch Einw. der Chloride der Tetrazoverbb. des Benzidins und seiner Homologen auf die Salze der Naphtalinsulfoss. lassen sich feste Tetrazosalze des Benzidins, Tolidins etc. darstellen, die getrocknet noch nach monatelanger Aufbewahrung vollständig den Charakter einer Diazoverb. zeigen. Von den verschiedenen Sulfoss. des Naphtalins gab die α-Sulfos., welche sich technisch am leichtesten u. billigsten darstellen läfst, auch die besten Resultate. Durch Umsetzung von α-naphtalinsulfosaurem Natron mit Tetrazodiphenylchlorid erhält man sofort das naphtalinsulfosaure Tetrazodiphenyl in kleinen, goldglänzenden Schuppen, die sich leicht filtrieren oder zentrifugieren

lassen. Die naphtalinsulfosauren Tetrazosalze erzeugen, mit Phenolen, Aminen und deren Sulfoss. zusammengebracht, dieselben Kombinationen, wie die Tetrazochloride, aus denen sie dargestellt sind. (Patentbl. **16**. 422. DRP. 81 039. 8/3. 94.)

Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Trioxynaphtalinsulfosäure.* Beim Verschm. der durch Weitersulfieren von Naphtalin-β_1-β_2-disulfos. erhältlichen Naphtalintetrasulfos. oder der daraus darstellbaren Naphtoltri- u. Dioxynaphtalindisulfoss. mit Alkalien bei Temperaturen über 260° entsteht in allen Fällen eine einheitliche Trioxynaphtalinmonosulfos. Die Darst. geschieht in der Weise, dafs man 1 Teil naphtalintetrasulfosaures Natrium mit 2 Teilen Kali auf 280° erhitzt. Die Schmelze wird nach beendeter Rk. im W. gel. und mit Salzsäure angesäuert. Das trioxynaphtalinmonosulfosaure Kalium fällt dabei in derben Nadeln aus. Die neutralen Salze der Trioxynaphtalinmonosulfos. lösen sich in W. mit roter Farbe und schwach blauer Fluoreszenz. Die Lsg. des sauren Salzes in W. giebt mit Chlorkalklsg. eine weingelbe Färbung, die bei einem Überschufs des Chlorkalks verschwindet, mit Eisenchlorid eine braune Lsg. (Pbl. **16**. 332. DRP. 80 464. 23/9. 93.)

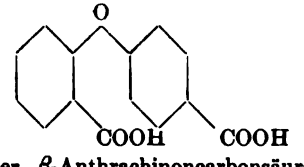
E. Täuber, Berlin, *Darstellung vom o- oder p-Amidophenol abgeleiteter Äthenyldiphenylamidine.* Die in dem Hauptpatent Nr. 79 868 beschriebenen Verfahren zur Darst. von Äthenyl-p-diäthoxydiphenylamidin lassen sich auch anwenden, um zu einer Reihe anderer, noch unbekannter und als Heilmittel verwertbarer Amidine zu gelangen, indem man an Stelle von p-Phenetidin hier p-Amidophenol, bezw. o-Anisidin oder p-Anisidin oder o-Phenetidin oder ein Gemenge je zweier dieser Amine oder ein Gemenge von p-Anisidin und Anilin oder p-Phenetidin und Anilin anwendet; oder indem man an Stelle von Phenacetin, Thiophenacetin u. p-Phenetolglycin-p-phenetidid die entsprechenden Derivate der genannten Basen, bezw. Basengemenge anwendet.

Folgende Amidine sind dargestellt worden:

Äthenyl-p-methoxydiphenylamidin,
Äthenyl-p-äthoxydiphenylamidin,
Äthenyl-p-äthoxy-p-oxydiphenylamidin,
Äthenyl-o-methoxy-o-methoxydiphenylamidin,
Äthenyl-o-methoxy-p-methoxydiphenylamidin,
Äthenyl-p-methoxy-p-methoxydiphenylamidin,
Äthenyl-o-äthoxy-p-methoxydiphenylamidin,
Äthenyl-o-methoxy-o-äthoxydiphenylamidin,
Äthenyl-o-äthoxy-o-äthoxydiphenylamidin,
Äthenyl-o-methoxy-p-äthoxydiphenylamidin,
Äthenyl-p-methoxy-p-äthoxydiphenylamidin und
Äthenyl-o-äthoxy-p-äthoxydiphenylamidin.

(Patentbl. **16**. 318. DRP. 80 568. 20/7. 94. — Zus.-Pat. zu 79 868. 16/3. 94.; vergl. C. **95**. I. 1048.)

Farbwerke vormals Meister Lucius & Brüning, Höchst a/M., *Darstellung der β-Anthrachinoncarbonsäure.* Die p-Toluyl-o-benzoësäure läfst sich durch Oxydation leicht und quantitativ in eine Carbonsäure, die noch unbekannte Terephtaloyl-o-benzoësäure (s. nebenstehende Formel) überführen, welche aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln vom F. 234° krystallisiert. Wird diese mit konz. Schwefelsäure auf 150 bis 180° erhitzt, so tritt glatte Kondensation zu der β-Anthrachinoncarbonsäure vom F. 284° ein. (Patentbl. **16**. 318. DRP. 80 407. 20/10. 94.)



L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung der β_1-Phenylamido-α_4-naphtol-β_2-sulfosäure.* Statt durch Phenylierung der γ-Amidonaphtolsulfos. wird durch Verschmelzen phenylierter γ-Naphtylamindisulfos. mit Alkalien auf ca. 200° die Phenyl-γ-amidonaphtolsulfosäure dargestellt. (Pbl. **16**. 318. DRP. 80 417. 15/7. 94.)

Schlufs der Redaktion: den 18. Juni 1895.

Chemisches Central-Blatt.

1895 Band II. Nr. 2. 10. Juli.

Apparate.

Ad. Vandenberghe, *Neue Laboratoriumsapparate.* 1. App. zur konstanten Entw. von Gasen durch Einw. einer flüssigen Substanz auf eine andere Flüssigkeit. Der App. kann z. B. zur Entw. von gasförmiger HCl aus Salzs. und konz. Schwefels. benutzt werden. Die Schwefels. befindet sich in einem hochstehenden Reservoir, aus welchem sie durch ein als Heber wirkendes, mit Glashahn versehenes Glasrohr in die tiefer stehende Flasche mit Salzs. einläuft. Diese Säurezuleitung ist durch ein automatisch wirkendes Schwimmerventil verschließbar, welches in Funktion tritt, wenn der Druck in der Entwicklungsflasche zu stark wird, und sich wieder öffnet, wenn der Druck nachläßt. Die Entwicklungsflasche ist mit vierfach durchbohrtem Stopfen versehen. Außer mit Säurezuleitungs- und Gasableitungsrohr und einem Heber, welcher die Entleerung der Flasche nach Erschöpfung der S. gestattet, kommuniziert letztere noch mittels eines bis auf den Boden reichenden, rechtwinkelig gebogenen und mit Hahn versehenen Rohres mit einer auf der Höhe des Schwefelsäurereservoirs stehenden dritten Flasche, in welche die S. aus der Entwicklungsflasche aufsteigt, wenn man nach Benutzung des Apparates die drei anderen Röhren verschließt.

2. App. zur Bestimmung von Kohlensäureanhydrid. Der GEISSLER'sche Kaliapparat erhält statt drei, fünf Kugeln. Zwei davon können von den drei anderen getrennt werden u. enthalten konz. Schwefels. zur Fixierung mitgerissener Feuchtigkeit. Es soll dadurch die besondere Wägung eines angefügten, Chlorcalcium- oder Schwefels. enthaltenden U-Rohres umgangen werden. Der App. wiegt gefüllt ca. 80 g.

3. Modifikation des BECKMANN'schen Apparates. Die Korkstopfen werden durch eingeschliffene Glasverbb. ersetzt. Während bei dem von BECKMANN angegebenen App. der Kühler direkt an den Siedeapp. angeschmolzen ist, und ein langer Tubus zur Einstellung des Thermometers dient, empfiehlt Vf. Kühler und Thermometer, welche mit Schliffen versehen sind, in die oben und seitlich tubulierte Siederöhre einzusetzen. Die Tuben können mit eingeschliffenen Glasstopfen verschlossen werden, so daſs das Lösungsmittel direkt in der Siederöhre gewogen werden kann. Der seitliche Tubus bildet mit der Vertikalaxe der Siederöhre, also mit dem Thermometer einen Winkel von 30°, damit das die Substanz enthaltende Röhrchen direkt in das Lösungsmittel hineinfällt, ohne das Thermometer zu berühren.

4. Wägerohr für die im BECKMANN'schen Apparate zu bestimmende Substanz. Das Wägeröhrchen ist beiderseitig offen u. besitzt an einem Ende eine Einschnürung, die eine ca. 1 mm weite Öffnung läſst, durch welche die eingewogene Substanz nicht hindurchfallen kann, welche aber einen ungehinderten Durchfluſs des Lösungsmittels gestattet, so daſs innerhalb weniger Augenblicke eine homogene Lsg. erzielt wird. Hat man hygroskopische Substanzen abzuwägen, so können beide Enden mit eingeschliffenen Stopfen verschlossen werden, welche direkt vor dem Hinabgleiten in den Siedeapp. entfernt werden. (Chem.-Ztg. **19**. 877—78. 11/5. Gent. Lab. f. allgem. Chem.) MEYER.

Peters und Rost, *Neue Laboratoriumsapparate.* Apparat zur Kohlenstoffbestimmung in Eisen u. Stahl. Die zu untersuchende Probe kommt in einen

aus widerstandsfähigem Glase hergestellten Cylinder (s. Fig. 7) von etwa 250 ccm Inhalt. Verschlossen ist dieser mit einem Kautschukstopfen, dessen untere Hälfte mit Schwefelsäure-Chromsäuremischung behandelt wird, um ein späteres Angreifen zu verhüten. Der Stopfen ist dreifach durchbohrt. Durch die eine Bohrung geht ein Glasrohr, das zum Einleiten der kohlensäurefreien Luft dient. Die andere Bohrung nimmt einen zum Einführen des Schwefelsäure-Chromsäuregemisches bestimmten Tropftrichter auf, dessen Schaft zu einer feinen Spitze ausgezogen ist, um das Eindringen der Aufsenluft in den App. zu verhindern. Der Wasserdampf wird in dem, durch die dritte Bohrung des Stopfens gehenden ALLIHN'schen Kugelkühler kondensiert, dessen Kühlrohr zweimal rechtwinklig gebogen ist.

Elektrolytisches Stativ. Um die Stabilität des Stativs zu erhöhen u. die Anwendung gröfserer Elektrolysierschalen zu erleichtern, wird das in Fig. 8 gezeichnete Gestell empfohlen. Zur Aufnahme der als Kathode verwendeten Platinschale dient ein ziemlich stark gearbeiteter Ring aus Messing, der durch kleine Gummifüfse isoliert ist u. seitlich eine Klemme hat. An diesem Fufs ist, unter Zwischenfügung einer isolierenden Platte, durch isolierte Schrauben ein Messingarm befestigt. Dieser ist ebenfalls mit einer Klemme versehen und seitlich stark ausgebuchtet. In der Endigung des horizontalen Teiles dieses Stabes befindet sich ein Schlitz, in dem die Anode festgeschraubt werden kann. Der ganze App. ist stark vernickelt.

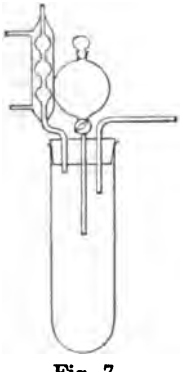


Fig. 7.

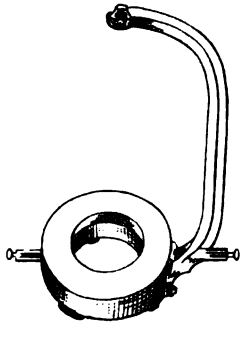


Fig. 8.

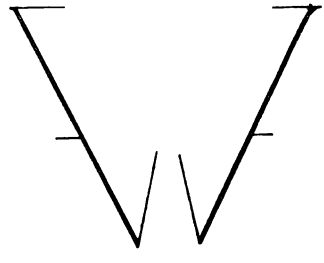


Fig. 9.

Hitzesammler für Verdampf- u. Kochzwecke. Um die Wärmeverluste durch Strahlung zu vermindern, läfst man die Flamme in einem Hitzesammler brennen, dessen Querschnitt in Fig. 9 skizziert ist. Ein Konus aus Eisenblech, der mittels kleiner seitlicher Ansätze auf dem Ringe eines Dreifufses aufsitzt, ist aufsen mit Asbest bekleidet. Die Form des Konus ist so gewählt, dafs er bei einer Dreifufshöhe von 25 cm mit seiner unteren Öffnung noch etwas unter die Gasaustrittsöffnung eines Bunsenbrenners hinunterreicht. Unten hat der Konus im Innern einen Schornstein, in dem die Flamme brennt, und auf dem event. ein kleines, dreieckiges Blechstück zur Verteilung der Flamme aufgesetzt werden kann. Der Hitzesammler hat 25 cm oberen Durchmesser. Für Gefäfse mit kleinerem Durchmesser werden ihm Deckplatten mit verschieden weiten Löchern oder ein Satz Ringe beigegeben. Bei Anwendung des Hitzesammlers gebraucht man nur den dritten bis vierten Teil der Abdampf-, bezw. Kochzeit, oder nur eine 3—4-mal so kleine Flamme, als wenn man mit frei brennender Flamme oder auf dem Wasserbade arbeitet. Bezugsquelle: Dr. PETERS u. ROST, Charlottenburg. (Chem.-Ztg. **19**. 904. 15/5.) MEYER.

Guido Möller, *Das Bodländer'sche Gravimeter zur Kohlensäurebestimmung im Kalkstein u. in der Knochenkohle u. s. w.* Das vom Referenten (**95**. I. 577) beschriebene

Gasgravimeter zur Ausführung der analytischen Bestimmungen, die auf Entwickelung von Gasen beruhen, wurde vom Vf. im Laboratorium des Vereins für die Rübenzuckerindustrie im deutschen Reiche auf Veranlassung von Prof. HERZFELD geprüft. Es ergab sich bei der Bestimmung von Calciumcarbonat und Natriumcarbonat aus dem Druck der aus ihnen entwickelten CO_2, daſs die Resultate bis auf $^1/_{10}$ mg genau sind. Die völlige Ersparung der Rechnung u. der Berücksichtigung des Barometerstandes, sowie die Genauigkeit der Resultate, die Vermeidung von Kautschukverbb. u. die Schnelligkeit, mit der die Bestimmungen ausgeführt werden, lassen den App. zur Verwendung in Fabriklaboratorien geeignet erscheinen. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1895. 493—95. Mai. Berlin-Grunewald. Vereinslaboratorium.) BODLÄNDER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. Guinchant, *Leitfähigkeit einiger β-Ketonsäureester.* Von diesen Estern ist bisher nur der o-Nitrobenzoylmalonsäureester auf seine Leitfähigkeit untersucht worden. Vf. bestimmte die Leitfähigkeit einiger anderen Ester dieser Reihe bei 25° nach der Methode von KOHLRAUSCH. Es wurde gefunden für: Acetylaceton $\mu_{64} = 3{,}503$, $\mu_{128} = 4{,}799$, K 0,000 15; acetessigsaures Methyl: $\mu_{64} = 1{,}761$; $\mu_{128} = 2{,}346$; acetessigsaures Äthyl: $\mu_{64} = 1{,}868$, $\mu_{128} = 2{,}482$; Methylmalonat: $\mu_{64} = 0{,}488$, $\mu_{128} = 0{,}631$; cyanessigsaures Methyl: $\mu_{32} = 0{,}312$, $\mu_{64} = 0{,}384$, nach einer Stunde 0,575; Malonitril: $\mu_{64} = 0{,}372$, nach einer Stunde 0,622; Acetylmalonsäuremethylester: $\mu_{128} = 13{,}73$ (nach $^1/_4$ Stunde), nach $^1/_2$ Stunde 16,00; Diacetessigsäureäthylester: $\mu_{128} = 4{,}22$ (nach $^1/_4$ Stunde), nach $^1/_2$ Stunde 5,26. — Vf. schlieſst aus seinen Resultaten, daſs nur diejenigen von diesen Verbb. eine beträchtliche Leitfähigkeit besitzen, in denen man nach BRÜHL und PERKIN die Gegenwart der Gruppe $=C(OH)-$ annehmen muſs.

Die durch Einw. eines Säurechlorids auf ein Cyanacetat in Natriumalkoholatlsg. entstehenden SS. wurden gleichfalls untersucht u. gefunden für Natriumacetylcyanessigsäuremethylester: $\mu_{32} = 65{,}6$; $\mu_{1024} = 78{,}06$. Durch die Differenz wird derselbe als einbasische Säure charakterisiert. — Acetylcyanessigsäuremethylester: K 0,085. Acetylcyanessigsäureäthylester: K 0,065. — Cyanmalonsäureäthylester: K 3,6. — Die Säuren verhalten sich in betreff der Leitfähigkeit also normal und folgen dem OSTWALD'schen Gesetz. Ihre aus den thermochemischen Messungen abgeleitete chemische Affinität stimmt mit derjenigen aus der Leitfähigkeit zu berechnenden überein. — Die Werte von K fallen bei den homologen SS. mit steigendem Molekulargewicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1220—23. [4/6.*] Chem. Inst. zu Nancy. Lab. von Prof. HALLER.) HESSE.

Ph. A. Guye u. A. P. do Amaral, *Untersuchungen über das Drehungsvermögen einiger Amylderivate im flüssigen und dampfförmigen Zustande.* Während GERNEZ für das Terpentinöl ein nahezu gleiches Drehungsvermögen im flüssigen u. Dampfzustande fand und nur geringe Änderung des Drehungsvermögens im fl. Zustande mit der Temperatur, hat PICTET bei den Weinsäureäthern zwischen 20 u. 100° Zunahme des Drehungsvermögens auf das 2—3 fache beobachtet. Die Vff. beabsichtigen, das Drehungsvermögen von verschiedenen Substanzen bei wechselnden Temperaturen und im Gaszustande zu untersuchen u. festzustellen, inwieweit etwaige Änderungen desselben von Änderungen der Aggregation begleitet ist, die nach der Methode von RAMSAY u. SHIELDS zu bestimmen wäre. In der vorliegenden Mitteilung wird über die Unterss. des Drehungsvermögens einiger flüssiger Amylderivate berichtet:

	t	$[\alpha]_D$	t	$[\alpha]_D$
Amylalkohol .	16—16,5°	— 4,52 bis — 4,57	76°	— 4,12
Valerylaldehyd	13—21,4°	+ 7,03 bis +17,87	72,5°	+11,14
Valerylaldoxim	20°	+11,13	50,9°	+ 9,97
Valeriansäure .	11°	+11,27 bis +12,02	59,5°	+10,84
Amylbromid .	18°	+ 2,51	61,9°	+ 2,07
Amyljodid . .	18—22°	+ 3,67 bis + 4,98	60,5—64,6°	+3,13 bis +4,81
Amylacetat . .	18°	+ 2,54	57,6°	+ 2,51
Amylchloracetat	26,8°	+ 3,00	51,3°	+ 2,97
Methylvalerat .	18°	+14,63	—	—
Amylamin . .	18—20°	— 0,87 bis — 1,58	62—67,1°	—0,99 bis —1,67
Diamylamin .	18°	+ 5,59	57,9°	+ 4,71
Isobutylamyl .	21°	+ 5,31	65,2°	+ 5,20
Diamyl . . .	19,9°	+10,01	—	—

Das verschiedene Drehungsvermögen von 4 Sorten Valerylaldehyd deutet auf Polymerisation hin, u. eine solche geht auch aus den abnormen Gefrierpunktserniedrigungen der Lsgg. des Aldehyds in Äthylenbromid hervor. Ein Präparat, das in Bzl. normale Gefrierpunktserniedrigung hervorrief, hatte $[\alpha]_D$ +8,80 bei 15°. Eine Probe des Aldehyds, deren $[\alpha]_D$ bei gewöhnlicher Temperatur +17,62 bis +17,97 betrug, hatte für Lithiumlicht ein spezifisches Drehungsvermögen von +15,69°. (Wird fortgesetzt.) (Arch. Sc. phys. Genève [3.] **33**. 409—34. Mai.) BODLÄNDER.

Spencer Umfreville Pickering, *Die Verbindungswärme von Stoffen im flüssigen und festen Zustande.* Man könnte annehmen, daſs, wenn in einem Flüssigkeitsgemisch eine Verb. der Fll. enthalten ist, die Verbindungswärme im fl. Zustande dieselbe ist, wie die Verbindungswärme im festen Zustande. In der That zeigte sich, daſs die Bildungswärme des Monohydrats, $H_2SO_4 + H_2O$, aus fester Schwefels. u. Eis nahezu eben so groſs ist, als aus flüssiger Schwefels. u. W. Bei anderen Doppelverbb. zeigte sich aber ein verschiedenes Verhalten. Die Verbindungswärme im fl. Zustande ist meist gröſser, als im festen Zustande, wiewohl doch im fl. Zustande auch teilweise Dissociation zu erwarten ist. Dies läſst sich nur dadurch deuten, daſs die bei Bestimmung der Verbindungswärme gemachte Annahme, daſs die Schmelzwärme der Doppelverb. gleich der Summe der Schmelzwärmen der Komponenten ist, falsch ist. Ist trotz der teilweisen Dissociation im fl. Zustande die scheinbare Verbindungswärme gröſser als im festen Zustande, so muſs die Schmelzwärme der Verb. kleiner sein als die Summe der Schmelzwärmen der Komponenten. Das ist auch vorauszusehen, weil, wenn zwei oder mehr verschiedene Moleküle Energie bei ihrer Vereinigung im flüssigen Zustande entwickelt haben, die dabei entstandenen Doppelmoleküle nicht mehr gleichviel Energie bei ihrem Zusammentritt zu Krystallen entwickeln werden, wie die noch unverbundenen Einzelmoleküle. Bei den vier ersten in der nachfolgenden Tabelle angeführten Doppelverbb. ist die Verbindungswärme im fl. Zustande gröſser als im festen. Bei dem Hexahydrat des Pinakons, $C_6H_{14}O_2.6H_2O$, ist das umgekehrte der Fall, vermutlich weil hierbei die Dissociation im fl. Zustande sehr groſs ist. Bei der Naphtalinverb. des Dinitrobenzols, $C_6H_4(NO_2)_2.C_{10}H_8$, sind die Bildungswärmen im festen und flüssigen Zustande u. die Differenz der letzteren gegen die erstere negativ. Die Werte sind aber so gering, daſs möglicherweise auch die Bildungswärme und ihre Differenzen positiv sein können. Bei der Benzolverb. des Azobenzols, $(C_6H_5)_2N_2.C_6H_6$, sind die Bildungswärmen negativ, u. die Bildungswärme im festen Zustande ist gröſser als im flüssigen. Es zeigt sich aber beim Benzol und bei der Doppelverb. das abnorme Verhalten, daſs die spezifische Wärme im festen Zustand gröſser ist, als im flüssigen u. dies rührt von einem allmählichen

Übergang aus dem festen in den flüssigen, Zustand her. Die beim F. gemessene Schmelzwärme ist daher zu klein, die spez. Wärme des festen Benzols zu groſs. — Die Bildungswärme im festen Zustande wurde meist aus der Bildungswärme im fl. Zustande, der Schmelzwärme u. der spezifischen Wärme berechnet. Es werden die Versuchsdaten, betr. die spezifischen Wärmen u. die Schmelzwärmen der einzelnen Stoffe und ihrer Doppelverbb., sowie die Lösungswärmen von H_2SO_4, Azobenzol, dessen Benzolverb. $NaOH + H_2O$, $NaOH + 3H_2O$, Pinakon u. dessen Hexahydrat mitgeteilt. Von Lagg. des Zinntetrabromids in W. werden die Gefrierpunkte festgestellt; bei 29,36° krystallisiert das reine Zinntetrabromid, zwischen +18,41° und +9,62°, scheidet sich das Oktahydrat u. von —33,5° bis —7,5° reines Eis aus. Die Existenz des Oktahydrats konnte aus der Kurve der Depressionen gefolgert u. durch direkte Analyse bestätigt werden. Auch die Gefrierpunkte der Lagg. von m-Dinitrobenzol und von Dinitrotoluol in Naphtalin wurden bestimmt. Die Bildungswärmen der Doppelverbb. betragen:

	Verbindungswärme flüssig	Verbindungswärme fest	Differenz
$H_2SO_4 + H_2O$	6667	6533	134
$NaOH.H_2O + 2{,}5H_2O$	5832	3783	2049
$SnBr_4 + 8H_2O$	14906	2748	5158
$C_7H_6(NO_2)_2 + C_{10}H_8$	599	287	312
$C_2H_{14}O_6 + 6H_2O$	1365	3792	—2427
$C_7H_6(NO_2)_2 + C_{10}H_8$	— 145	— 12	— 133
$(C_6H_5)_2N_2 + C_6H_6$	—1610	—369	—1241

(Philos. Mag. [5.] **39**. 510—28. Juni.) BODLÄNDER.

Kuenen, *Über die Kondensation und die kritischen Erscheinungen von Gemischen von Äthan und Stickoxydul.* Die kritische Temperatur des Äthans ist 32,3°, die des Stickoxyduls 36,1°. Ein Gemisch beider Gase mit 10% Äthan hat die kritische Temperatur 32°, u. bei zunehmendem Äthangehalt sinkt die Temperatur, bis sie bei einem Gehalt von gleichen Volumen Äthan u. Stickoxydul das Minimum von 25,2° erreicht. Es giebt für jede Temperatur unter der kritischen ein Gemisch, dessen Dampfspannung gröſser ist als die der reinen Gase. Das Maximum der Dampfspannung wird bei allen Temperaturen von demselben Gemisch der Gase entwickelt. — Um zu bewirken, daſs der Inhalt der engen Röhren, an denen die Beobachtungen vorgenommen wurden, gut gemischt sei, wurde in dieselben ein Eisenstab eingeschlossen, dessen Enden mit Emaille überzogen waren. Durch einen aufsen angebrachten Elektromagnet wurde der Stab gehoben und gesenkt, wodurch das Gas u. die Fl. umgerührt wurden. (Chem. News **71**. 266. 31/5. Phys. Soc. [24/5.]*.) BODL.

E. Paternò, *Kryoskopisches Verhalten von Substanzen von ähnlicher Konstitution wie das Lösungsmittel.* Phenol zeigt die gleichen kryoskopischen Erscheinungen in Bzl. u. in p-Xylollsg. p-Xylol verhält sich in beiden Lösungsmitteln genau ebenso, nur ist die Abweichung vom RAOULT'schen Gesetz beim Phenol markierter. Nach der Regel von GARELLI und MONTANARI (**94**. II. 915) sollte dies Verhältnis für die p-Xylollsg. umgekehrt sein. — Das kryoskopische Verhalten des Phenols in Diphenylmethan ist fast ein normales, während das des Benzylphenols ein anormales ist, was der Regel von GARELLI und MONTANARI entspricht, ohne als Beweis für dieselbe gelten zu können. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **4**. I. 318—22. 21/4.) FROMM.

G. Ampola u. C. Manuelli, *Bromoform in der Kryoskopie.* Mit reinem *Bromoform*, F. 7,8°, u. einem Thermometer von —3° bis +9°, welches in $^1/_{50}$ Grade geteilt ist, haben Vff. eine Reihe von Verss. angestellt und kommen dabei zu folgenden

Schlüssen. Benzin, Naphtalin, p-Xylol, Paraldehyd, Thiophen und Chlf. zeigen in Bromoformlsg. ein normales Verhalten. Äthyloxalat zeigt eine zu niedrige molekulare Erniedrigung, welche aber bei wechselnden Konzentrationen gleich bleibt. Die Werte für die molekulare Erniedrigung, welche mit Essigs. u. Isobutters. gewonnen sind, schwanken um die Hälfte der normalen Werte. Phenol und Thymol verhalten sich in Bromoformlsg. ebenso wie in Bzl.- und in p-Xyllsg., ebenso die Alkohole. Dimethylanilin u. Chinolin ergeben normale Werte, Anilin solche nur in verd. Lsgg. Die Konstante der molekularen Erniedrigung für Bromoform ist 144 im Mittel nach den Verss. der Vff. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **4**. I. 382—87. Rom. K. Chem. Institut.) FROMM.

Julien Delaite, *Kontinuität der kolligativen Eigenschaften und Polymerisation der Materie in den drei Aggregatzuständen.* Die von der Natur der Körper unabhängigen und nur von der Anzahl der Moleküle oder Atome abhängigen kolligativen Eigenschaften finden sich nicht nur bei den Gasen, sondern, wie aus den vom osmotischen Druck abhängigen Eigenschaften der Lsgg. folgt, auch im flüssigen u. festen Zustande. Auch das Drehungsvermögen, das chemische Gleichgewicht und die Diffusion sind nicht an den Aggregatzustand gebunden. Die Dichte der Lsgg. definiert der Vf. „als den Druck der Moleküle des gelösten Stoffes auf den Schwimmkörper vermehrt um den Druck des Lösungsmittels". Aus dieser Definition leitet der Vf. ein dem BOYLE'schen Gesetz analoges Gesetz für die Dichten ab, wonach die Differenzen der Dichten gegen die Dichte des Lösungsmittels der Menge des in der Volumeinheit gelösten Stoffes proportional sein sollen. Es wird an 28 Lsgg. von Elektrolyten und Nichtelektrolyten in W. geprüft, ob dies Gesetz richtig sei. Die Übereinstimmung der berechneten mit den gefundenen Zahlen ist nur in erster Annäherung zu konstatieren. Die Abweichungen werden von dem Vf. mit den Abweichungen in Parallele gestellt, die zwischen den Drucken stark komprimierter Gase und den Forderungen des BOYLE'schen Gesetzes bestehen, wiewohl auch bei verd. Lsgg. keine Übereinstimmung der berechneten von den gefundenen Werten vorhanden ist. Der Vf. versucht ferner, die Geltung des GAY-LUSSAC'schen Gesetzes auch für die Dichten von Lsgg. festzustellen. Während nach dem Gesetz von GAY-LUSSAC die Drucke bei Temperaturerhöhung zunehmen, nehmen die Dichten der Lsgg. ab. Der Vf. sucht dies durch die Volumvermehrung des Lösungsmittels zu erklären, durch die dem gelösten Stoffe ein größerer Raum geboten wird, in welchem er sich ausdehnen kann, so daß der Druck hierdurch vermindert wird. Der Vf. glaubt, eine gewisse Annäherung der Werte der D. an die Formel $D_t = (1-0{,}003\,67)D_0$ konstatieren zu können. Eine Beziehung zwischen den D. äquimolekularer Lsgg. verschiedener Stoffe, die dem Gesetze von AVOGADRO entspräche, kann auch der Vf. nicht erkennen. Eine gute Übereinstimmung zeigt sich in den D. von Gemischen von Lsgg. mit den Forderungen des DALTON'schen Gesetzes. Soweit keine chemische Rk. erfolgt, läßt sich D. eines Gemisches von zwei oder mehr Lsgg. verschiedener Stoffe mit voller Schärfe aus den D. der ungemischten Lsgg. aus der Mischungsregel berechnen. Dies gilt namentlich für gemischte Lsgg. von NaCl u. KNO_3, NaCl, KNO_3 und KJ, NH_4Cl und K_2SO_4, NH_4Cl und $CuSO_4$, K_2SO_4 und $CuSO_4$, HCl u. H_2SO_4, Na_2SO_4 und H_3PO_4 etc. etc. Minder vollkommen ist die Übereinstimmung bei Gemischen der Lsgg. von $MnSO_4$ und $ZnSO_4$, $ZnCl_2$ und NaJ, K_2CrO_4 und $NiSO_4$, K_2HPO_4 u. K_2CO_3. Die Übereinstimmung fehlt natürlich vollständig bei Gemischen von SS. mit Basen.

Aus diesem Verhalten der Gemische von Lsgg. schließt der Vf., daß in den Lsgg. weder ein Gleichgewichtszustand zwischen vier Salzen (z. B. NaCl, KNO_3, $NaNO_3$, KCl), noch eine elektrolytische Dissociation stattfinde. Wenn die elektrolytische Dissociation nur partiell ist, so müssen Abweichungen der D. der Lösungs-

gemische mit den aus D. der einfachen Lagg. berechneten Werten auftreten, u. solche Abweichungen hat der Vf. in der überwiegenden Mehrzahl seiner Unterss. nicht beobachtet. Wäre die Dissociation vollständig, so müfsten alle Salze die gleichen Abweichungen von den Gesetzen von VAN'T HOFF u. RAOULT zeigen. Der Vf. nimmt an, dafs die Salze nicht in Ionen gespalten sind, sondern dafs die komplexen Moleküle des festen Salzes in den Lagg. eine weiter gehende homogene Dissociation erleiden, als die komplexen Moleküle der Nichtelektrolyte. Die Thatsache, dafs der numerische Wert des osmotischen Druckes der Lag. eines Nichtelektrolyten gleich dem Werte seines Gasdruckes ist, u. die Folgerung, dafs die Lag. eines Nichtelektrolyten einfache Moleküle enthalten mufs, wenn solches für den gasförmigen Körper der Fall ist, ist von dem Vf. nicht in Betracht gezogen worden. Der Vf. glaubt, dafs die Stoffe im fl. und festen Zustande aus polymerisierten Molekülen bestehen, und dafs der Grad der Polymerisation aus D. des Stoffes zu bestimmen sei. Die Volumeinheit des gasförmigen Stoffes enthält ein Molekül, resp. bei den Elementen ein „Atom", und auch die Volumeinheit des fl. oder festen Stoffes enthält nur ein Molekül oder „Atom", das um so viel gröfser ist, als das Molekül oder Atom des gasförmigen Stoffes als D. gröfser ist. Das Verhältnis der D. im festen oder fl. zum beobachteten oder berechneten D. im gasförmigen Zustande bezeichnet der Vf. als Atomkoeffizient. Von den Ansichten von STERRY HUNT unterscheiden sich die des Vfs. dadurch, dafs jener die Atomtheorie bekämpft u. nur von einer Durchdringung der Stoffe in der Verb. oder in dem polymerisierten Körper spricht, dieser aber von einer Juxtaaposition. Die Atomkoeffizienten stehen nach Ansicht des Vfs. in einer gewissen Beziehung zur Härte und zur chemischen Aktivität. Die Elemente mit höchstem Atomkoeffizienten sind die härtesten und wenigst aktiven. (Kohlenstoff als Diamant hat den höchsten Atomkoeffizienten, aber Kohlenstoff als Graphit einen nicht viel geringeren; der inaktive Stickstoff hat den geringsten Atomkoeffizienten. Ref.) Manche Elemente mit ähnlichen Atomkoeffizienten haben ähnliche Eigenschaften, z. B. Cs, Rb und K, Sr und Ba. (Für das Silber ist der Atomkoeffizient falsch berechnet. Ref.) Da die Eigenschaften der Elemente ebenso von den Atomgewichten wie von den Atomkoeffizienten abhängig sind, multipliziert der Vf. diese Zahlen u. erhält so die „Integralgewichte" der Atome. Bei einer Gruppierung nach diesen Zahlen kommen manche zusammengehörige Elemente näher aneinander, z. B. Kalium und Natrium, andere aber, wie Strontium und Natrium, werden voneinander getrennt. (Da die „Atomkoeffizienten" durch Division des 11 100-fachen D. durch das Atomgewicht erhalten sind, sind die „Integralgewichte" den D. proportional, und die Berechnung dieser Zahlen erscheint völlig überflüssig, da die Anordnung nach den D. genau denselben Erfolg gehabt hätte. Ref.) — Der Abhandlung ist ein lobender Bericht von SPRING über die Arbeit vorgedruckt. Bezüglich der Einwände gegen die Dissociationstheorie behält sich SPRING die Stellungnahme vor. (Extrait du Tome 51. des Mémoires couronnés et autres Mémoires publié par l'Académie royale de Belgique. [10/11.* 94.] VI u. 64 SS. Brüssel. 1895. Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

Lecoq de Boisbaudran, *Klassifikation der chemischen Elemente.* Der Vf. hat schon vor längerer Zeit eine Klassifikation der Elemente aufgestellt, aus der er die Existenz von Elementen der Atomgewichte 20 u. 3,9 schliefsen konnte. Namentlich hat der Vf. schon vor dem von RAMSAY geführten Nachweis, dafs *Helium* 3,88 mal so schwer sei als Wasserstoff, auf die Existenz des Elementes mit dem Atomgewicht 3,9 hingewiesen. Wenn Argon und Helium die Atomgewichte 40 und 7,8 besitzen, lassen sie sich in der vom Vf. aufgestellten Gruppierung der Elemente nicht leicht an passender Stelle unterbringen. Der Vf. glaubt, dafs in jeder natürlichen Familie der Elemente ein Element gleichsam den Typus der Familie darstellt. Als typische Elemente, die der Vf. als „Knotenpunkte" (noeud) bezeichnet, fafst er die Elemente

Ca, K, ? δ, Cl, S, P, Si u. Al auf. Das unbekannte Element ? δ gehört zur Familie des Argons. Die genannten Elemente nehmen in den Familien Mittelstellungen ein, indem sie an der oberen Grenze der Vermehrung des Atomgewichts um 16 Einheiten und an der unteren Grenze der Vermehrung um 48 Einheiten beim Übergang von einem Element zu dem nächst schwereren derselben Familie stehen. Der Vf. stellt die folgenden wichtigsten Familien auf:

					? η	Bi	Pb	Tl
	Ba	Cs	? ζ	J	Te	Sb	Sn	Jn
	Sr	Rb	? ε	Br	Se	As	Ge	Ga
Knotenpunkte	Ca	K	? δ	Cl	S	P	Si	Al
	Mg	Na	? γ	F	O	N	C	Bo
	Be	Li	? β	? α				
	H	H	H	H	H	H	H	H

Jede Familie umfaſst gleichviel Elemente. Die Familien, in denen die Knotenpunkte Atomgewichte besitzen, die gröſser als 34 sind, können zwischen den Knotenpunkten und dem Wasserstoff durch Abnahme der Atomgewichte um je 16 Einheiten zwei Elemente enthalten. Die vier übrigen Familien enthalten oberhalb der Knotenpunkte je ein Element mehr. Das Element ? β hat das Atomgewicht 3,9 und entspricht vermutlich dem Helium, das Element ? γ entspricht mit einem Atomgewicht 20 vermutlich dem Argon. Der Vf. hat diese Klassifikation auf die Annahme begründet, daſs die Elemente aus Teilchen zusammengesetzt sind, die viel leichter als der Wasserstoff sind und höchstens ein Gewicht von $^1/_{198}$ von dem des Wasserstoffs besitzen. Die Elemente sind aus anderen durch Teilung in zwei ungleiche Teile hervorgegangen, von denen der eine elektrisch positiv, der andere elektrisch negativ ist. Jeder dieser Teile teilt sich wieder in gleicher Weise, und man erhält hierdurch eine Reihe von Elementen, die nach ihren Eigenschaften zwischen den am meisten negativen und positiven einen Übergang bilden. Der Vf. glaubt, daſs beständig in der Natur eine Umwandlung der chemischen Elemente in einander erfolgt. Durch eine auf empirischer Grundlage beruhende Berechnungsweise, die nicht näher mitgeteilt wird, hat der Vf. die genauen Atomgewichte von bekannten und noch fehlenden Elementen bis auf 7 Stellen berechnet. Die Zahlen sind, bezogen auf H = 1: Be 9,015 6250, Li 6,992 1875, ? β 3,890 6250, ? α 2,937 5000, O 15,937 5000, N 13,984 3750, C 11,945 3125, Bo 10,921 8750. — Friedel und Moissan bestätigen, daſs ihnen der Vf. schon vor längerer Zeit die Zahlen 20 und 3,9 als Atomgewichte des Argons u. des Heliums angegeben hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. I. 1097—1103.)

Bodländer.

Berthelot, *Thermische Bildung der Salze, bezogen auf den festen Zustand. — Numerische Daten.* Die Bildungswärme der Salze in wss. Lsg. läſst sich zwar leichter feststellen, als die der festen Salze; die letztere giebt aber bessere Aufschlüsse über die Stärke der SS. und Basen, weil der störende Einfluſs der Einwirkung des W. wegfällt, welches mit den reagierenden oder entstehenden Stoffen verbunden ist oder dieselben dissociiert. Der Vf. stellt aus seinen Unterss. und denen anderer Autoren die Bildungswärmen der Salze zusammen. Es werden die Bildungswärmen der Salze der eigentlichen SS., der Phenole, der Alkohole und der Oxy- u. Amidosäuren mitgeteilt. Der Vf. macht, ohne Schlüsse allgemeiner Natur zu ziehen, auf den Einfluſs aufmerksam, den der Ersatz der Basen in Salzen derselben S. und der SS. in Salzen derselben Basen ausübt. (Ann. Chim. Phys. [7.] **5**. 145—85. Juni.) Bodländer.

Berthelot, *Bildung der festen Salze durch Vereinigung der gasförmigen oder flüssigen Bestandteile.* Die am besten vergleichbaren Zahlen für die Bildungswärme der festen Salze würde man erhalten, wenn man von fester S. und fester

Base ausgehen könnte. Da aber nur von wenigen SS. die Bildungswärmen im festen Zustande bekannt sind, verglich der Vf. die Bildungswärmen der Salze, die aus gasförmigen SS. entstehen, unter der Annahme, dafs auch das bei der Salzbildung entstehende W. gasförmig ist. In ähnlicher Weise wurden die Bildungswärmen der Salze aus flüssigen SS. unter der Annahme verglichen, dafs das W., das bei der Rk. entsteht, flüssig bleibt. (Ann. Chim. Phys. [7.] **5**. 185—94. Juni.) BODLÄNDER.

Berthelot, *Bildung der Salze durch Vereinigung der Anhydride.* In dieser Abhandlung stellt der Vf. die Bildungswärmen der Salze zusammen, wenn dieselben ohne Austritt von W., entweder aus Säureanhydrid und Metalloxyd oder aus S. und Ammoniak oder Aminen entstehen. (Ann. Chim. Phys. [7.] **5**. 194—210. Juni.) BODL.

de **Forcrand**, *Bildungswärme des Natriumacetylens.* Durch Lsg. von C_2Na_2 in verd. H_2SO_4 unter Berechnung der Neutralisationswärme der H_2SO_4 wurde gefunden:

$$C_2Na_2 + aq. = C_2H_2 + 2NaOH \ldots\ldots + 37{,}77 \text{ Cal.},$$

woraus sich für die Bildungswärme des C_2Na_2 berechnen läfst:

$$C_2 \text{ (Diamant)} + Na_2 = C_2Na_2 \ldots\ldots - 9{,}76 \text{ Cal.}$$
$$C_2 \text{ (amorph)} + Na_2 = C_2Na_2 \ldots\ldots - 2{,}96 \text{ Cal.}$$

Vf. berechnet aus diesen Resultaten folgende Substitutionsgleichungen (unter Berücksichtigung der früher bestimmten Bildungswärme des C_2Ca):

$$C_2H_2 + Ca = H_2 + C_2Ca \ldots\ldots + 50{,}85 \text{ Cal.}$$
$$C_2H_2 + Na_2 = H_2 + C_2Na_2 \ldots\ldots + 48{,}39 \text{ Cal.}$$
$$^1/_2 C_2H_2 + Na = H + CNa \ldots\ldots + 24{,}20 \text{ Cal.}$$

Bei diesen Formeln mufs noch zur Korrektur die Verflüchtigungswärme des festen Acetylens berücksichtigt werden. Da dieselbe unbekannt ist, so berechnet Vf. für dieselbe $^1/_3$ der Verflüchtigungswärme des festen Benzols $+ \frac{9{,}3}{3} = 3{,}1$, also für CH 1,55. Man erhält also:

$$CH \text{ (fest)} + Na \text{ (fest)} = H \text{ (gasförmig)} + CNa \text{ (fest)} \ldots\ldots + 22{,}65 \text{ Cal.}$$

Vf. vergleicht noch die Bildungswärme des Natriumacetylens mit derjenigen der Alkohole, Phenole und Säuren, welche Zahlen nicht sehr von denjenigen für CNa differieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1215—18. [4/6.*].) HESSE.

Organische Chemie.

P. Walden, *Über optisch aktive Halogenverbindungen* (vgl. **93**. I. 514). Vf. hat aus den aktiven Hydroxyss. durch PCl_5 und PBr_5 halogenisierte SS. dargestellt und ihre spezifische Drehung bestimmt. Aus l-Äpfels. entsteht *δ-Chlorbernsteinsäure*, HOOC.CHCl.CH_2.COOH, K. 174°, deren Chlorid, K_{11}. 91—93°, $[\alpha]_D = +29{,}53°$, zeigt, deren Anhydrid, durch Destillation mit P_2O_5 gewonnen, K_{20}. 138°, F. 80° und $[\alpha]_D = +30{,}85°$ zeigt, deren Dimethylester, K_{20}. 123—128°, K_{15}. 107°, $[\alpha]_D = +41{,}40°$, entgegen der Angabe von HENRY, aus Äpfelsäureester gewonnen werden kann, und deren Diäthylester K_{18}. 131° und $[\alpha]_D = 27{,}5°$ zeigt. *δ-Brombernsteinsäure* ist nur schwer darstellbar, leichter erhält man ihre Ester, der Dimethylester zeigt K_{22}. 129° und $[\alpha]_D = +50{,}83°$, der Diäthylester K_{22-20}. 143° und $[\alpha]_D = +40{,}96°$. — Bei richtig geleiteter Rk. erhält man aus Weinsäureester *l-Chloräpfelsäurediäthylester*, K_{15}. 162—165°, D^{20}_4. 1,2543, $[\alpha]_D = -8{,}05°$, analog *l-Bromäpfelsäurediäthylester*, K_{12-15}. 165—168°, D^{20}_4. 1,443, $[\alpha]_D = -2{,}44°$. Aus Fleischmilchsäure erhält Ver-

fasser das Chlorid der *δ-Chlorpropionsäure*, welches durch Umsetzen mit Alkoholen in den Methylester, K_{760}. 132—134°, D^{20}_4. 1,152, $[\alpha]_D = +19{,}0°$, und den Äthylester, K_{755}. 146—149°, D^{20}_4. 1,0888, $[\alpha]_D = +12{,}86°$, übergeführt wird. Der *i-Chlorpropionsäuremethylester*, analog bereitet, zeigt K_{760}. 132—134°, D^{20}_4. 1,1515, der *i-Chlorpropionsäureäthylester* D^{20}_4. 1,0869, K_{755}. 147—149°. Aus l-Milchsäureäthylester wird *δ-Brompropionsäureäthylester*, K_{775}. 158—165°, $[\alpha]_D = 7{,}18°$, und Brechungsexponent $n_D = 1{,}4475$ gewonnen. Vf. hält diesen Ester nicht für ganz rein. Der entsprechende *i-α-Brompropionsäureäthylester* zeigt K_{760}. 162°, D^{20}_4. 1,3935, n_D=1,4469°. — Aus l-Mandelsäure entsteht durch PCl_5 *δ*-Phenylchloressigsäurechlorid, K_{22}. 120°, $[\alpha]_D = +158°$, aus welcher *δ-Phenylchloressigsäure*, F. 56—58°, $[\alpha]_D = +132{,}13°$, bereitet wird. Der Äthylester dieser Säure zeigt K_{45}. 162°, D^{20}_4. 1,1594, $[\alpha]_D = +25{,}19°$, der Propylester K_{60}. 180°, D^{20}_4. 1,1278 u. $[\alpha]_D = +23{,}94°$. Analog entstehen *δ*-Phenylbromessigsäurebromid, K_{24}. 145—147°, D^{20}_4. 1,853, $[\alpha]_D = +44{,}53°$, *δ-Phenylbromessigsäure*, F. 76—78°, $[\alpha]_D = +45{,}4°$, deren Äthylester K_{20}. 164, D^{20}_4. 1,3893, $[\alpha]_D = +16{,}56°$, und deren Isobutylester K_{19}. 167—168°, D^{20}_4. 1,2892, $[\alpha]_D = +9{,}77°$ zeigen. — Vf. hat durch die Darst. dieser Reihe aktiver Halogenverbb. dargethan, daſs es möglich ist, in aktive Körper Halogen für andere Gruppen einzuführen, ohne die Aktivität zu vernichten, und daſs daher für die optische Aktivität nur die Verschiedenheit der vier an Kohlenstoff gebundenen Gruppen Bedingung ist, während die spezifische Natur dieser Gruppen nur die Gröſse und Richtung der Drehung bestimmt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1287—97. 10/6. [24/5.] Riga. Polytechnikum.) FROMM.

F. Markownikoff und **M. Konovalow**, *Untersuchungen über die Isomeren des Hexanaphtens (Cyclohexan)*. In Verfolg ihrer Unterss. über die Kohlenwasserstoffe aus kaukasischer Naphta wurde aus einer bei etwa 70° sd. Fraktion, welche von aromatischen Kohlenwasserstoffen befreit war, mittels Nitrierung ein Nitroprod. der Zus. $C_6H_{11}NO_2$ erhalten, K. 179—181°. Dasselbe ist wahrscheinlich ein *Nitromethylpentamethylen*, $\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ CH_2.CH_2\end{matrix}>CNO_2CH_2$. Bei der Reduktion bildet sich ein Amin, K. 114°, welches ein gut krystallisierendes Chlorhydrat, Chloroplatinat und Chloraurat liefert. Zum Vergleich wollen Vff. das Methylpentamethylen synthetisch aus *β*-Methyladipins. darstellen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1234—37. 27/5. [17/5.] Moskau. Univ.-Lab.) MEYER.

Milorad Jovitschitsch, *Über die Oxydation des Isonitrosoacetessigesters durch Salpetersäure*. Acetessigester liefert bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure nach PRÖPPER u. CRAMER neben Oxalsäure die Verb. $\begin{matrix}(COOC_2H_5)C & \text{———} & C(COOC_2H_5)\\ \vdots & & \vdots\\ N.O.O.N & & \end{matrix}$.

Anders verhält sich der Isonitrosoacetessigester. Läſst man auf diesen bei gewöhnlicher Temperatur Salpetersäure, D. 1,2, einwirken (rauchende reagiert zu heftig), so scheidet sich auf Zusatz von W. eine neue Art Nitrolsäure, die *Essigesternitrolsäure* (Oximidonitroessigester), $[C(NOH).NO_2].CO.OC_2H_5$, aus. Dieselbe bildet, aus Ä. umkrystallisiert, Prismen, F. 69°. Daneben entsteht Essigsäure und je nach der herrschenden Temperatur auch gewisse Mengen des PRÖPPER-CRAMER'schen Körpers. Die Rk. ist analog der von BEHREND und SCHMITZ ausgeführten Oxydation des Acetons und des Acetoxims zu Acetylmethylnitrolsäure, $CH_3.CO.C(NOH)NO_2$. Die Essigesternitrolsäure wird sowohl durch W., wie durch Alkalien unter Eliminierung der Nitrogruppe in den PRÖPPER-CRAMER'schen Körper übergeführt; letzterer entsteht auch durch Erwärmen der Nitrolsäure auf 70—75°. Die Krystalle sind beständiger an der Luft als im geschlossenen Gefäſs, wo eine intensivere Wirkung der durch Zers. gebildeten salpetrigen S. auf die noch intakte Substanz stattfindet.

Mit konz. Salzsäure findet gleich wie bei der Acetylmethylnitrolsäure glatt ein

Austausch der Nitrogruppe gegen Chlor statt, und es entsteht der *Chloroximidoessigester*, $C(NOH)Cl.COOC_2H_5$, der schon von PRÖPPER aus Chloracetessigester mit rauchender Salpetersäure erhalten wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1213—17. 27/5. [16/4.] Leipzig. I. Univ.-Lab.) MEYER.

A. Haller, *Über die Methen- und Methinsäuren. Beitrag zur Untersuchung der Acetylcyanessigester der allgemeinen Formel:*

$$C_nH_{2n+1}-CO.CH<^{CN}_{CO_2R} \quad \text{oder} \quad C_nH_{2n+1}-CH-COH.CH<^{CN}_{COOR'}$$

Methensäuren nennt Vf. Verbb. der Formel $CH_2<^{R}_{R'}$, Methinsäuren die Verbb. der Formel $CH<^{R}_{R'}_{R''}$. Den Verbb., welche die Gruppe $<^{R}_{R}>NH$ enthalten, könnte gleicherweise der Name Imidinsäuren gegeben werden. Die Bezeichnungen Methen- und Methinsäuren leiten sich aber nur von einer Modifikation dieser Verbb., welche auch in tautomeren Formen auftreten können, ab. — Gemeinsam mit HELD hat Vf. die Derivate des γ-Cyanacetessigesters untersucht. Durch Einw. von Säurechloriden auf den Natriumcyanessigester wurden Acylcyanessigester der allgemeinen Formel: $R.CO.CH<^{CN}_{COOR}$ erhalten. Bei der Einw. von Phenylhydrazin entstehen entweder Verbb. der Ester mit 2 Mol. Phenylhydrazin oder nur Acylphenylhydrazine. Die erste Rk. kann nur erklärt werden, wenn man den Acylcyanessigestern die Formel $R.CH{=}COH-CH(CN)CO_2R$ zuschreibt, welche der von BRÜHL dem Acetomalonsäureester gegebenen Formulierung analog ist. — Die zweite Rk. vollzieht sich beim Erhitzen der Acylcyanessigester mit Phenylhydrazin nach der Gleichung:

$$C_6H_5.NH.NH_2 + R.CH{=}COH.CH(CN)-CO_2R' = C_6H_5.NH.NH.CO.CH_2R + CH_2<^{CN}_{COOR'}.$$

Darstellung der Verbindung $R-CH{=}COH.C(CN)(H_2N.NH.C_6H_5)-C-CO_2R.H_2.N-NH.C_6H_5$. Diese Verb. entsteht unter Wärmeentw. bei der Einw. von 2 Mol. Phenylhydrazin auf eine äth. Lsg. von 1 Mol. Acylcyanessigester, unbeständige Verb., welche beim Auflösen sich unter Entw. von Phenylhydrazin zers. Nach mehrfachem Umkrystallisieren erhält man schliefslich nur das entsprechende Acylphenylhydrazin und ein braunes, harziges Produkt. — Acetylcyanessigsäuremethylester bildet mit Phenylhydrazin die Verb. $C_{18}H_{22}N_6O_2$, weifse Krystallkörner, l. in Ä., F. 87°. Der entsprechende Äthylester hat F. 86°. Beide Verbb. bilden beim Erhitzen auf 100—110° Acetylphenylhydrazin, F. 127—128°. — Der Propionylcyanessigsäureäthylester verbindet sich mit Phenylhydrazin zu der Verb. $C_{20}H_{27}N_5O_2$, F. 87°, die Butyrylverb. hat F. 85°, Isobutyrylverb. F. 67°, Isovalerylverb. F. 65°. Beim Erhitzen verhalten sich alle diese homologen Verbb. gleich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1193—97. [4/6.*].) HESSE.

C. Böttinger, *Zur Kenntnis der Glyoxylsäure. V. Abteilung. Kondensation mit Amidosäuren* (**95**. I. 913). Es entstehen im allgemeinen Kondensationsprodd. nach der Gleichung:

$$C_6H_4<^{NH}_{COOH} + ^{CHO}_{COOH} = C_6H_4<^{N{=}CH-COOH}_{COOH} + H_2O.$$

1. *Glyoxylsäure und Anthranilsäure.* 5,6 g Anthranilsäure, 4 ccm Glyoxylsäure (D. 1,32) und 60 ccm absol. A. werden 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt (geringe CO_2-Entw.) und abgedampft. Die rückständige gelbe, zähe M. zerfällt beim Kneten mit W. zu einem Pulver, welches beim Durchschütteln mit Ä., bis zur Farblosigkeit des letzteren wieder eine dickflüssige M. bildet. Durch Lösen in NH_3, Erwärmen u. Fällen mit HCl erhält man einen körnigen Nd., welcher mit k. W. gewaschen, getrocknet und in Eg. gel. wird. Diese Lsg. scheidet mit Ä. weitere Verunreinigungen ab. Nach Entfernung des Ä. und Fällen mit W. erhält man das gereinigte Prod. $C_9H_7NO_4$ als gelbes, kryst. Pulver, ll. in konz. SS. und A., unl. in Bzl. und Ä.; F. weit über 260°. Es ist eine zl., starke, in Barytw. wl. Säure. Verdampft man ihre ammoniakal. Lsg. auf dem Wasserbade, so färbt sie sich stark gelb u. nimmt unter NH_3-Entw. stark saure Rk. an; mit $AgNO_3$ erhält man daraus eine tiefgelbe Fällung von geringerem Ag-Gehalt, als dem normalen Salz zukommt. Anthranils. giebt ein in sd. A. ll. Oxalat, p- und m-Amidobenzoës. swl. Oxalate.

2. *Glyoxylsäure und p-Amidobenzoësäure.* Darst. wie vorher. Das Kondensationsprod. gleicht im Äußeren, Löslichkeit etc., der o-Verb., ist jedoch in Barytw. ll. Es ballt sich über 226° zusammen und steigt im Schmelzröhrchen in die Höhe. 3. *Glyoxylsäure u. m-Amidobenzoësäure.* Darst., Eigenschaften ähnlich den Isomeren. In Barytw. ll., ballt sich bei 215° zusammen und steigt dann im Röhrchen in die Höhe. (Arch. der Pharm. **233**. 199—209. 20/5. [25/3.] Darmstadt. Chem.-techn. Privat-Lab.) v. Soden.

J. H. van't Hoff, H. Goldschmidt und **W. P. Jorissen,** *Über die Spaltung der Traubensäure und das Racemat von Scacchi.* Wie sich Seignettesalz bei einer bestimmten Umwandlungstemperatur in die Einzeltartrate spaltet, unterliegt auch das von Scacchi dargestellte *Natriumammoniumracemat* einer Spaltung in Natriumracemat und Ammoniumracemat. Es erfolgt außerdem bei einer anderen Umwandlungstemperatur ein Zerfall des Natriumammoniumracemats in Links- und Rechtsnatriumammoniumtartrat. Die Umwandlungstemperaturen wurden dilatometrisch, tensimetrisch und aus der Löslichkeit bestimmt. Es erfolgt die Umwandlung eines Gemisches von Links- und Rechtsnatriumammoniumtartrat in Natriumammoniumtartrat (Salz von Scacchi) bei 27°:

$$2(NaNH_4C_4H_4O_6.4H_2O) = (NaNH_4C_4H_4O_6.H_2O)_2 + 6H_2O.$$

Das Salz von Scacchi zerfällt bei 35° in Natrium- und Ammoniumracemat. Bei 29° erfolgt die Umwandlung des Gemisches von Links- und Rechtsnatriumammoniumtartrat in Natrium- und Ammoniumracemat. Die letztere Temperatur läßt sich auch aus den Umwandlungswärmen, resp. den Differenzen der Lösungswärmen berechnen; die Berechnung ergiebt den Wert 29,5°. (Z. Physik. Chem. **17**. 49—61. 28/5.) Bodländer.

Emil Kohn, *Einige Derivate der Galaktonsäure.* Das in absol. A. suspendierte Kalksalz der Galaktons., mit gasförmiger HCl behandelt, liefert eine krystallinische Chlorcalciumverb. des Galaktonsäurediäthylesters, $(C_6H_{11}O_7)_2(C_2H_5)_2CaCl_2$, welche vom Chlorcalcium nicht befreit werden kann, ohne daß Verseifung eintritt. Die Chlorcalciumverb. liefert bei der Behandlung mit Acetylchlorid, besser bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink *Pentaacetylgalaktonsäurediäthylester*, F. 101 bis 102°, welches, ungleich dem Tetraacetylschleimsäurediäthylester, bei der Verseifung die bekannte Galaktons. zurückliefert. Durch Behandlung der oben genannten Chlorcalciumverb. mit NH_3 entsteht galaktonsaures Calcium, welches mit $5H_2O$ krystallisiert, dagegen durch Behandlung des Pentacetats mit NH_3 *Galaktonsäureamid*, F. 172—173°. *Galaktonsäureanilid*, F. 210°, entsteht sowohl aus der obigen Chlor-

calciumverb., als auch aus Galaktons. selbst beim Kochen mit Anilin. (Monatshefte f. Chemie **16**. 333—43. 18/5. [4/4.*] Graz. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

A. Miolati, *Über die Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Glyoxal.* Während aus Hydroxylamin und Glyoxal in neutraler oder alk. Lsg. Glyoxim entsteht, liefern diese beiden Verbb. in HCl-Lsg. einen anderen Körper, welcher beim Erhitzen auf dem Platinblech explodiert. 2 Mol. Glyoxal u. 3 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat, in wenig W. gelöst, werden auf dem Wasserbade eingedampft und nach dem Erkalten mit Soda neutralisiert. Das dabei Abgeschiedene wird mit Ä. gewaschen und aus sd. W. krystallisiert. Die neue Verb., $C_4H_5N_3O_3$, schmilzt bei 176° unter völliger Zers., explodiert, auf Platinblech erhitzt, l. sich leicht in SS. und Alkalien, zers. sich mit Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid, liefert ein Benzoylderivat, ein in W. ll. Chlorhydrat u. ein gut krystallisierendes Chloroplatinat. Vf. ist der Meinung, daſs sich 2 Mol. Glyoxal kondensieren, daſs das entstandene Kondensationsprod. ein Trioxim bildet, welch' letzteres dann unter Wasserabspaltung das innere Anhydrid: $\underset{\ddot{N}\text{———}\dot{O}}{H.C.C(NOH).CH.CH(NOH)}$, ein *Isoxazol*, bildet. Die vom Vf. beschriebene Verb. wäre die Muttersubstanz derjenigen Prodd., die SCHOLL aus Hydroxylaminchlorhydrat und Isonitrosoketonen, MÜLLER und PECHMANN aus Phenylglyoxal u. Hydroxylamin u. ANGELI aus Hydroxylamin u. Isonitrosohomoacetopiperon erhalten haben. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **4**. I. 387—90. Rom. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

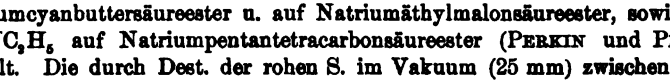
R. Scholl u. G. Born, *Über die Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Ketoxime.* Bei Fortsetzung ihrer Verss. über die Bildung von Pseudonitrolen (**88**. 403) erhielten Vff. bei Einw. von N_2O_4 auf Pinakolinoxim eine Verb. $C_6H_{12}O$ als farbloses Öl, K_{10}. 81—83°, welche weder basische, noch saure Eigenschaften besitzt. Sie ist aufzufassen als *Pinakolinnitrimin*, $\begin{matrix}CH_3\\(CH_3)_3C\end{matrix}\!\!>\!C:N.NO_2$, weil sie durch Hydroxylamin leicht in Pinakolinoxim zurückverwandelt wird, bei Oxydation als Hauptprodukt Pinakolin neben einem krystallinischen, sehr flüchtigen Körper, F. 172°, welcher kein Dinitrokörper ist, giebt und durch Na-Alkoholat nicht verändert wird. — Als Acetoxim mit N_2O_4 behandelt, das gebildete Pseudonitrol durch salzsaures Hydroxylamin zu Acetoxim reduziert und dieses durch Waschen mit NaOH-Lsg. völlig entfernt wurde, gelangten Vff. nicht zu einem Nitrimin, sondern zu einem vorbehaltlich als *Tetramethyldinitroazoxymethan*, $C_6H_{12}N_4O_5 + H_2O$, bezeichneten Körper, schöne, groſse, rhomboedrische Krystalle, farblos, geruchlos, F. 97°, ll. in Ä., A., Chlf., Bzl., Eg., swl. in Lg., PAe. Dieselbe Verb. bildet sich in geringer Menge durch Einw. von Hydroxylamin auf die äth. Lsg. des Pseudonitrols. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1361—68. 10/6. [27/5.] Chem.-analyt. Lab. d. Polytechn. Zürich.) SCHMITZ-DUMONT.

C. J. Lintner, *Über Isomaltose.* Unter den diastatischen Spaltungsprodd. der Stärke kommen zwei Isomere der Maltose vor, welche alle vom Vf. angegebenen Eigenschaften der *Isomaltose* besitzen und sich nur dadurch unterscheiden, daſs die eine, *α-Isomaltose*, sowohl durch die Hefe Saaz, als auch durch die Hefe Frohberg, während die andere, *β-Isomaltose*, nur durch Frohberg, nicht aber durch Saaz, vergoren wird. Die Darst. der β-Isomaltose nach ARMINIUS BAU, welche in der vorliegenden Arbeit ausführlich beschrieben wird, beruht in der Hauptsache in der Vergärung eines Verzuckerungsgemisches durch Saazer Hefe, wobei die β-Verb. unangegriffen bleibt. Das Osazon der β-Isomaltose schm. bei 151—153° und stimmt in allen seinen Eigenschaften mit dem Isomaltosazon des Vfs. überein. Durch Frohberg-Hefe wird die β-Isomaltose vollständig vergoren. (Z. ges. Brauw. **18**. 173 bis 174.) FROMM.

A. Miolati u. E. Longo, *Beständigkeit der am Stickstoff substituierten Succinimide* (vgl. **94**. II. 274). Vf. bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Zers.

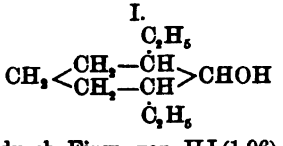
mit NaOH für die folgenden Verbb.: *Isopropylsuccinimid*, K_{755}. 230°, F. 61°, aus Isopropylamin und Bernsteinsäureanhydrid, *sek. Butylsuccinimid*, K_{758}. 339—340°, analog bereitet, *Isobutylsuccinimid*, F. 28°, K_{758}. 247—248°, *Isoamylsuccinimid*, K. 261—262°. Die Isopropylverb. ist weniger stabil, als die n-Propylverb., die sek. Butylverb. ist beständiger, als die Isopropylverb., aber ebenso beständig wie die isomere Isobutylverb. Die Isoamylverb. ist die beständigste von den gesamten Verbb. — Von den Isomeren *o-Toluylsuccinimid*, F. 101—102° (Bechi giebt 75° an), K_{756}. 339—340°, *m-Toluylsuccinimid*, K. 340—344°, F. 111—112°, und *p-Toluylsuccinimid* ist die o-Verb. merklich beständiger, als die anderen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **4**. 351—58. 21/4. Rom. Chem. Univ.-Inst.) Fromm.

N. Zelinsky und **W. Rudewitsch**, *Synthetische Versuche in der Hexamethylenreihe.* In Fortsetzung der früheren Unters. (**95**. I. 1113) haben Vff. aus der symmetrischen Diäthylpimelins. einen neuen KW-stoff, $C_{10}H_{20}$, *1.3-Diäthylhexamethylen*, dargestellt. Die Diäthylpimelins. wurde durch Einw. von Trimethylenbromid auf Natriumcyanbuttersäureester u. auf Natriumäthylmalonsäureester, sowie durch Einw. von JC_2H_5 auf Natriumpentantetracarbonsäureester (Perkin und Prentice) dargestellt. Die durch Dest. der rohen S. im Vakuum (25 mm) zwischen 235—240° sd. Fraktion wurde unter Zusatz von $2^1/_2$ Tln. $Ca(OH)_2$ im CO_2-Strom destilliert. Es entsteht nach der Gleichung:

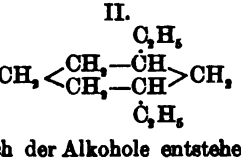


ein Keton, K_{767}. 205—207°, D_{20}. 0,9067. — Durch Reduktion dieses Ketons mit Na u. Ä. entstand ein teilweise krystallisierendes Prod., welches anscheinend ein Gemisch eines öligen und eines kryst. Alkohols ist, welchen beiden die Formel I. zukommt. Der kryst. A. hat nach der Umkrystallisation aus Ä. den F. 77—78°, ll. in A., Bzl., Ä., erinnert im Aussehen und Geruch an Menthol.

I.



II.



Das durch Einw. von HJ (1,96) auf das Gemisch der Alkohole entstehende Jodid wurde mit Zn und HCl in alkoh. Lsg. reduziert und dadurch ein nach mehrfacher Dest. über Na im wesentlichen bei 169—171° sd. KW-stoff, $C_{10}H_{20}$, das *Diäthylhexamethylen*, Formel II., erhalten, welcher sich bei Einwirkung von Br-Dämpfen färbt, Brechungsindex: 1,4388 bei 20°. Molekularrefraktion: 46,13 (berechnet 46,03). — Vff. geben folgende Übersicht über einige KW-stoffe $C_{10}H_{20}$:

KW-stoff	Aus:	K.	D.	Autor
Hexahydrobenzol	Harzöl	171—173°	0,8116 (17°)	Renard
$C_{10}H_{20}$	Terpendichlorhydrat	170°	0,8060 (15,5°)	Montgolfier
$C_{10}H_{20}$	Terpinhydrat	168—170°	0,797 (15°)	Schtschukarew
$C_{10}H_{20}$	Campher	167—169°	0,8114 (15°)	Starodubsky
Menthonaphten	Menthol	169—170,5°	0,796 (15°)	Berkenheim
Dekanaphten	Naphta	168—170°	0,794 (15°)	Markownikow Zubkow
1.3-Diäthylhexamethylen	Diäthylpimelinsäure	169—171°	0,7957 (D^{20}_4.)	Zelinsky und Rudewitsch

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1341—44. 10/6. [31/5.] Moskau. Univ.-Lab.) Hesse.

Paul F. Schmidt, *Reduktionsprodukte des Oxalyldiacetophenons.* Die Reduktion des Oxalyldiacetophenons, $C_{18}H_{14}O_4$, wurde in der Erwartung unternommen, durch eine der Pinakonbildung analoge Kondensation unter Ringschließung zu Hexamethylenderivaten zu gelangen. Während die Einw. von Natrium auf die Lsg. des Ketons in Eg. nur ein nicht krystallisierendes Gemenge von hochmolekularen Kondensationsprodd. ergab, gelangte man durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure zu einem Körper $C_{18}H_{16}O_4$, F. 79°. Zu seiner Darst. wird das Keton mit Ä. oder Bzl. und 20%ig. HCl übergossen und der Zinkstaub unter Schütteln allmählich eingetragen. Der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bei Zimmertemperatur zurückbleibende Krystallkuchen wird aus wenig h. CS_2 umkrystallisiert, in Ä. gel. und mit PAe. gefällt. Die alkoh. Lsg. giebt mit Eisenchlorid eine intensiv dunkelrote Färbung. Mit Hydroxylamin entstehen zwei Oxime, F. 157—158° und F. 168 bis 169°, von denen das erstere, welches aus dem Gemenge ausgelesen und umkrystallisiert werden konnte, ein anhydrisches Dioxim der Formel $C_{18}H_{16}N_2O_2$ darstellt. Die Kupferverb. des Reduktionsprod., F. 187°, hat die Zus. $(C_{18}H_{15}O_4)_2Cu$. Wahrscheinlich liegt in demselben ein o-Diketon vor, da eine geringe Menge eines Chinoxalinderivates gewonnen werden konnte. Natriumdisulfit reagierte nicht. Die Anwesenheit von Hydroxylgruppen konnte nicht festgestellt werden. Durch Abspaltung von 1 Mol. W. (beim Erwärmen mit A. oder Eg., bezw. beim Kochen mit W.) geht die Verb. in zwei Isomere, $C_{18}H_{14}O_3$, F. 142° u. F. 172—173°, über. Das erstere bildet ein Oxim, $C_{18}H_{15}NO_3$, F. 185°, das letztere ein solches vom F. 179 bis 180°. Beide geben keine Färbungen mit Eisenchlorid und keine Kupferverbb. Der Körper, F. 142°, geht bei der Behandlung mit sd. Eg. und Jodwasserstoff unter Aufnahme von 2H u. Austritt von H_2O in die Verb. $C_{18}H_{14}O_2$, F. 119—120°, über, welche ein Oxim, $C_{18}H_{15}NO_2$, F. 192°, liefert. Alle diese Verbb. sind vollständig gesättigte Körper, da sie Brom nicht direkt addieren. Die Phenylgruppen scheinen in allen unverändert zu sein, da bei der Oxydation nur Benzoësäure entsteht. Der Körper $C_{18}H_{14}O_3$ muſs unter Ringschließung entstanden sein. Reduziert man das Oxalyldiacetophenon mit Eg. u. Jodwasserstoffsäure, so bilden sich farblose Prismen der Verbindung $C_{18}H_{16}O_3$, F. 114—115°. Dieselbe liefert ein anhydrisches Dioxim, $C_{18}H_{16}N_2O_2$, F. 132°, u. nimmt zwei Atome Brom auf unter Bildung von $C_{18}H_{16}O_3Br_2$, F. 127°. Bei der Oxydation ließs sich nur Benzoës. nachweisen. Dieses Verhalten entspricht der Konstitution $C_6H_5.HC(OH)CH_2.CO.CO.CH : CH.C_6H_5$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1206—12. 27/5. [13/5.] Leipzig. I. Univ.-Lab.) MEYER.

R. Stoermer und **O. Burkert**, *Über das Piperidoaceton.* Durch langsames Zutropfen von 1 Mol. Chloraceton zu 2 Mol. Piperidin, im doppelten Vol. Ä. gel., und Erwärmen am Rückflußkühler, bis der Geruch nach Chloraceton verschwunden ist, erhält man das Piperidoaceton, $C_5H_{10}NCH_2.COCH_3$, in äther. Lsg., während HCl-Piperidin sich ausscheidet. Durch Absaugen und Abdestillieren im Vakuum geht die neue Base bei 99° und 20 mm Druck nach dem Ä. über, welche von etwas anhaftendem Piperidin durch mehrtägiges Ausfrieren getrennt werden kann. Ausbeute 85%. Farblose Fl., K. 195—197° (unkorr.), FEHLING'sche Lsg. und Ag-Lsg. reduzierend, l. in H_2O u. mischbar mit den üblichen Lösungsmitteln. — Pt-Salz, F. 192 bis 193°, Au-Salz, F. 107—108° C. *Piperidoacetonjodmethylat* entsteht durch Zusammenbringen beider Komponenten (gut Kühlen!), F. 126°. *Piperidoacetoxim*, F. 104—105°. *Piperidoacetonhydraxon* bildet sich durch Vermischen äquivalenter Mengen der freien Basen in gelblichen, an der Luft beständigen Blättchen, welche sich merkwürdigerweise unter dem Exsikkator zersetzen. Das Pt-Salz des Piperidoacetonchlormethylats hat F. 218—219°, das Au-Salz F. 85°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1250—52. 27/5. [16/5.] Rostock. Chem. Univ.-Inst.) v. SODEN.

R. Stoermer, *Über die Einwirkung von Chloraceton auf Natriumphenolate und*

eine Synthese von Cumaronderivaten. Durch Eintragen der für 1 Mol. Monochloraceton berechneten Menge Na in ca. 5 Mol. Phenol bis zur erfolgten Lg. und langsames Zufließenlassen von 1 Mol. Chloraceton und Erwärmen erhält man das *Phenoxylaceton (Phenacetol)*, welches aus dem alkalisch gemachten Reaktionsprodukt mit H_2O-Dampf als wasserhelles Öl gewonnen wird. Dasselbe wird durch die Na-Bisulfitverb. hindurch gereinigt; K. 229—230° (unkorr.). Bei der Darst. ist jede Spur H_2O auszuschließen. Das *Hydraxon* desselben, durch Vermischen gleicher Moleküle der Komponenten dargestellt, krystallisiert aus CH_3OH in weißen, bläulich fluoreszierenden Blättchen. Trägt man Phenacetol vorsichtig in 3—4 ccm gut gekühlte, konz. H_2SO_4 ein, verd. mit H_2O nach wenigen Minuten, neutralisiert mit NaOH und destilliert im Dampfstrom, so geht *Methylcumaron* als gelbliches Öl über, K. 190—191°. — Auf gleiche Weise wie oben wurde *p-Kresoxylaceton*, K. 240°, u. *β-Naphtoxylaceton*, F. 85° (Hydrazon F. 154°), erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1253—54. 27/5. [16/5.] Rostock. Chem. Univ.-Inst.) v. Soden.

Paul Rivals, *Über das Phtalylchlorid und das Phtalid.* Nach Berthelot wird das Malonylchlorid durch W. zers., unter Entw. von +44,2 Cal. Vf. untersuchte, ob sich das Phtalylchlorid auch wie ein Chlorid einer zweibasischen Säure verhält. Es wurde gefunden:

$$C_8H_4O_2Cl_2 + 2H_2O = C_8H_6O_4 + 2HCl \ldots\ldots +2 \text{ Cal.}$$

Während die Bildungswärmen des festen Bzls., der Benzoës. u. der Orthophtals. regelmäßig wachsen, läßt sich die gleiche Regelmäßigkeit für flüssiges Bzl., flüssiges Benzylchlorid und flüssiges Phtalylchlorid nicht konstatieren:

Benzol (fest)	$-1{,}8$	Cal.
Benzoësäure (fest)	$+ 94 = -1{,}8 + 96$	„
Phtalsäure (fest)	$+189{,}8 = -1{,}8 + 2 \times 95$	„
Benzol (flüssig)	$-4{,}1$	„
Benzoylchlorid (flüssig) . .	$+53{,}9 = -4{,}1 + 58$	„
Phtalylchlorid	$+ 97{,}8 = -4{,}1 + 2 \times 51{,}9$	„

Phtalylchlorid scheint daher nicht ein Chlorid einer zweibasischen S., sondern ein asymmetrisches Isomere des symmetrischen Phtalylchlorids zu sein.

Phtalid. Die Bildungswärme desselben wurde zu +77,25 Cal. gefunden. Es bildet sich also folgende Reihe:

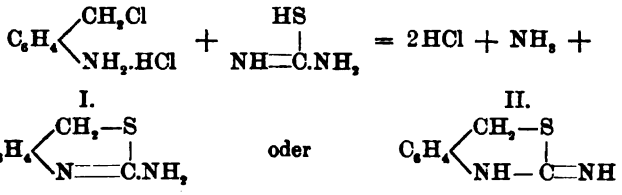
Bildungswärme des flüssigen Bzls. . . .		$-4{,}1$ Cal.
„ „ Benzaldehyds	$+25{,}6 = -4{,}1 + 29{,}7$	„
„ „ festen Phtalids . . .	$+77{,}25 = +25{,}6 + 51{,}65$	„

Die für die Benzoës. und Phtals. stattfindende Regelmäßigkeit findet sich in dieser Reihe nicht. Das Phtalid ist also nur ein Isomeres des wirklichen Phtalaldehyds. Andererseits ist die für die Gleichung:

$$C_8H_6O_2 + 2Cl_2 = C_8H_4O_2Cl_2 + 2HCl \ldots +64{,}6 = 2 \times 32{,}3 \text{ Cal.}$$

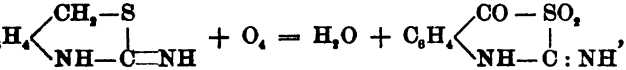
gefundene Wärme vergleichbar mit den für die Substitution von H durch Cl in den Verbb. der Fettreihe gefundenen Wärmemengen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1218—19. [4/6.*].) Herzig.

S. Gabriel und Th. Posner, *Zur Kenntnis der halogenisierten Amine II.* (Forts. zu **95**. I. 379.) 1. o-Amidobenzylchloridchlorhydrat und Schwefelharnstoff im Gewichtsverhältnis 1 : 2 verrieben und 15 Minuten auf 140—150° erhitzt, bilden *o-Benzylen-ψ-thioharnstoff* nach folgender Gleichung:



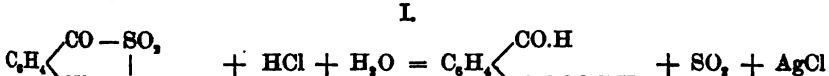
Diese Verb. $C_8H_8N_2S$ krystallisiert aus Chlf. in weifsen, rhombischen Blättchen, F. 136—137°, swl. in h. W., krystallisiert aus der h. wss. Lsg. in flachen Nadeln, ll. in SS.; $(C_8H_8N_2S)_2H_2PtCl_6$, eigelb, krystallin, F. 221—223° unter Zers.; Pikrat, $C_8H_8N_2S.C_6H_3N_3O_7$, swl., gelbe Nadeln, F. 236° unter Schwärzung und Schäumen. Die Bindung des S in vorliegendem Körper an die CH_2-Gruppe wird bewiesen durch 2. Reduktion des o-Nitrobenzylrhodanids durch rauchende HCl u. $SnCl_2$. Sie gab Cassierer (**92**. II. 900) eine Verb. $C_8H_8N_2S$, von diesem ω-Rhodan-o-toluidin genannt, welche bei Neudarstellung und Prüfung seitens der Vff. als identisch mit vorerwähntem Thioharnstoff erfunden wurde. Für die Identität spricht ferner das Verhalten des o-Benzylen-ψ-thioharnstoffes gegen Anilin. Beide im Gewichtsverhältnis 1 : 3 am Rückflufskühler gekocht, verbinden sich unter Entweichen von NH_3 zu *Phenyl-o-benzylen-ψ-thioharnstoff*, $C_{14}H_{12}N_2S$, identisch mit dem Benzophenyldihydrothiomiazin von Söderbaum und Widman, flache Nadeln, F. 197 bis 197,5°; $C_{14}H_{12}N_2S.HAuCl_4$, gelbe Nadeln, F. 196—197° unter Zers.; Pt-Salz, undeutlich krystallines Pulver, F. 221° unter Zers. Derselbe ψ-Thioharnstoff wird erhalten durch Zusammenschmelzen von o-Amidobenzylchloridchlorhydrat mit Phenylthioharnstoff; doch ist die Ausbeute gering.

3. Oxydation des o-Benzylen-ψ-thioharnstoffes. Durch Br liefs sich dieser Harnstoff nicht analog dem Äthylen-ψ-thioharnstoff zu o-Amidobenzylsulfos. oxydieren; es wurden nur halogenisierte, schwer krystallisierte Produkte erhalten. Oxydation mit Ba-Permanganat führte zu einer im freien Zustande nicht beständigen, als Ba- und Ag-Salz isolierten S. $C_8H_8N_2SO_2$. Durch HCl wird aus dem Ag-Salz eine schwache Base als Chlorhydrat abgeschieden, $C_8H_8N_2O.HCl + H_2O$, flache, citronengelbe Prismen, sintern unter Braunfärbung bei 245°, sind bei 300° noch nicht geschmolzen. $(C_8H_8N_2O)H_2PtCl_6$, gelbe, derbe, würfelähnliche Krystalle, schmelzen bei 300° noch nicht. W. scheidet schon aus dem Chlorhydrat die Base in weifsen Flocken ab. — Bei Bildung der S. $C_8H_5SN_2O_2.H$, welche nicht mehr die Gruppe $C_6H_4.CH_2$ enthalten kann, wird die Oxydation wie folgt verlaufen sein:

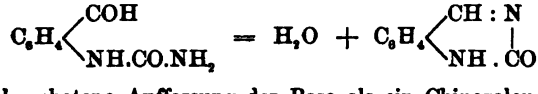


aus den Salzen dieser Säure wird dann die erwähnte Base $C_8H_8N_2O$ nach folgendem Schema abgespalten:

I.



II.



Die hiernach gebotene Auffassung der Base als ein Chinazolon wird als richtig bestätigt durch die Synthese der gleichen Verb. aus o-Amidobenzaldehyd u. Harnstoff:

$$C_6H_4\begin{cases}COH\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}NH_2\\|\\NH_2{-}CO\end{matrix} = H_2O + NH_3 + C_6H_4\begin{cases}CH:N\\|\\NH.CO\end{cases}.$$

Aus dem Salz $C_9H_5N_2SO_3Ag$ u. Jodmethyl erhielten die Vff. die Base $C_9H_{10}N_2O_2$, *o-Benzaldehyd-o-methylharnstoff*, gut ausgebildete Prismen und Säulen, F. 180°, unter Zers., giebt ein gut krystallisierendes, durch W. nicht zers. Chlorhydrat, Chloroplatinat und Pikrat. Von den möglichen Formeln I. und II. ist I. weniger wahrscheinlich, weil die Amidogruppe sich mit der Formylgruppe zum Chinazolonring schliefsen würde. Aus o-Amidobenzaldehyd und Methylharnstoff konnte die Verb. nicht gewonnen werden:

I. $C_6H_4<^{COH}_{N(CH_3).CO.NH_2}$ II. $C_6H_4<^{COH}_{NH.CO.NH.CH_3}$

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1029—38. 13/5. [29/4.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) SCHMITZ-DUMONT.

L. Simon, *Umwandlung eines Anilinsalzes in Anilsäure.* 1. Während die Pyruvins. mit Anilin ein Kondensationsprod. $CH_3{-}\underset{\underset{N{-}C_6H_5}{\|}}{C}{-}COOH$ bildet, entsteht bei derselben Rk. aus der Phenylglyoxyls. ausschliefslich nur das Salz:

$$C_6H_5.CO{-}COOH + C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.CO.CO_2.NH_3.C_6H_5.$$

Vf. versuchte die Umwandlung dieses *Anilinphenylglyoxalats* in *Anilphenylglyoxylsäure* (vgl. auch **94**. II. 205). — 2. Beim Erhitzen des Anilinphenylglyoxalats im Vakuum und bei gewöhnlichem Druck entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CO.CO_2.NH_3.C_6H_5 = CO_2 + H_2O + C_6H_5{-}CH{=}N{-}C_6H_5$$

nur Benzylidenanilin. — 3. Die Umwandlung gelang unter Anwendung von Methylalkohol. 1 Tl. Anilinphenylglyoxalat wurde in 3 Tln. Methylalkohol gelöst, nach einigen Minuten beginnen weifse Krystallblättchen sich auszuscheiden, nach kurzer Zeit ist die ganze Fl. kryst. erstarrt. Die abgesaugten und mit Methylalkohol gewaschenen Krystalle zeigten den F. 151°. Die gleiche Umwandlung in Anilphenylglyoxyls. läfst sich auch durch Kochen des Anilinphenylglyoxalats mit Chlf. oder Bzl. erreichen. — 4. Die in weifsen Blättchen krystallisierende Anilphenylglyoxyls. zers. sich beim F. 151° unter CO_2-Entwicklung und Bildung von Benzylidenanilin. Die Anilphenylglyoxyls. ist unl. in siedendem Bzl. und Chlf., wl. in k. Ä. und Eg., l. in einem Überschufs von Methylalkohol. In kochendem W. ist die S. reichlich l., beim Abkühlen erhält man ausschliefslich das Anilinphenylglyoxalat. — Ag-Salz der S. krystallisiert in weifsen Nadeln. — Mit Phenylhydrazin bildet die Anilphenylglyoxyls. keinen Nd. in äth. Lsg. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1174—77. [27/5.*] Lab. der École Normale superieure.) HESSE.

Br. Pawlewski, *Über die Einwirkung von Phtalylchlorid auf die Nitraniline.* Vf. reklamiert die Priorität gegenüber der Arbeit von N. DOBREFF (vgl. **95**. I. 1130 und 379). Die Einw. von Phtalylchlorid auf Nitraniline liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Phtalylchlorid über dessen K. *Nitrophtalanile:*

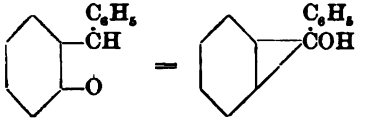
$$C_6H_4NO_2.NH_2 + C_6H_4(COCl)_2 = 2HCl + C_6H_4.NO_2.N(CO)_2C_6H_4$$

und beim Erwärmen auf dem Wasserbade bei der Einw. von 2 Mol. der Base auf 1 Mol. Säurechlorid *Nitrophtalanilide:*

$$2C_6H_4NO_2.NH_2 + C_6H_4(COCl)_2 = 2HCl + (C_6H_4.NO_2.NH.CO)_2C_6H_4.$$

Die Nitrophtalanile werden nach dem Waschen mit h. Bzl. und sd. A. aus Eg. umkrystallisiert, die Nitrophtalanilide werden mit Bzl. erwärmt, in A. aufgenommen u. aus dem letzteren Mittel krystallisiert. — *p-Nitrophtalanil* bildet ein fast weifses Pulver, F. 262—263° (DOBREFF beschreibt es als gelb, F. 190—190,5°), *m-Nitrophtalanil* schm. bei 242—244° (GABRIEL giebt gleichfalls 242—244° an, DOBREFF 236 bis 236,5°), *o-Nitrophtalanil* schm. bei 200—203°. *p-Nitrophtalanilid* schm. bei 232 bis 234°, *o-Nitrophtalanilid* bei 180—184°, *m-Nitrophtalanilid* zeigt den F. der p-Verb. und mufs daher noch weiter unters. werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1118—20. 27/5. [6/5.].) FROMM.

Paul Cohn, *Zur Kenntnis des o-Phenobenzylamins und des Cyclophenylenbenzylidenoxyds.* Um Irrtümer zu vermeiden, nennt Vf. die früher (**95**. I. 376 u. 430) von ihm *o-Kresolphenylamin* genannte Verb. neuerdings *o-Phenobenzylamin (Phenyl-o-oxyphenylaminomethan)*. Dieselbe geht durch Behandlung mit alkoh. KOH und Äthylchlorid bei 100° in einen Äthyläther über, dessen Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{17}NO)_2 + H_2PtCl_6$ analysiert wurde. Die Ausgangsbase ist giftig, erzeugt Krämpfe, wirkt anästhetisch u. ist optisch inaktiv. Durch Einw. von SS. oder Lauge bei 130—150° wird aus dem Phenobenzylamin NH_3 abgespalten und eine neue Verb. gebildet, welcher Vf. eine ringförmige Konstitution zuschreibt (vergl. **95**. I. 376). Die neue Verb. l. sich in verd. Lauge und wird aus dieser Lg. durch HCl wieder gefällt, man erhält sie krystallisiert (monoklin) durch Fällung mit Lg. aus Chlf.-Lg., sie erweicht bei 170°, ist bei 200° schwarz und bei 210° dickflüssig, bildet mit konz. HNO_3 ein Nitroprod. und mit konz. H_2SO_4 eine Sulfosäure. Vf. nennt die neue Verb. *Cyclophenylenbenzylidenoxyd* u. glaubt, dafs dieselbe in den nebenstehenden desmotropen Formen reagieren könne. Das Cyclophenylenbenzylidenoxyd liefert ein Benzoat, das bei 150° sintert, ein Äthylderivat, das bei 150° erweicht und bei 168°—170° schm., eine Acetylverb., die bei 180° erweicht und bei 190° geschmolzen ist, und eine krystallisierte Natriumverb. (Monatshefte f. Chemie **16**. 267—82. 18/5. [7/2.*] Wien. Chem. Univ.-Lab. v. Prof. E. LIPPMANN.) FROMM.



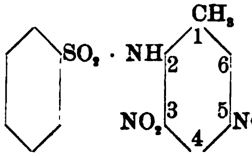
Ch. Rabaut, *Über das Benzolsulfo-o-toluidin und einige seiner Derivate.* Das Benzolsulfo-o-toluidin wurde durch Erhitzen einer Lsg. von 1 Mol. Benzolmonosulfosäurechlorid u. 2 Mol. o-Toluidin in A. oder Bzl. am Rückflufskühler, Abdestillation des Lösungsmittels und Behandlung des Rückstandes mit überschüssigem KOH und Neutralisation der alk. Lsg. mit HCl erhalten nach der Gleichung:

$$C_6H_5.SO_2Cl + 2(CH_3.C_6H_4.NH_2) = C_6H_5.SO_2.NH.C_6H_4.CH_3 + CH_3.C_6H_5.NH_2.HCl.$$

Die Krystalle werden durch Umkrystallisieren aus A. rein erhalten, F. 122 bis 123°, K_s. 290—295°, ll. in A., Bzl., Aceton und kaustischen Alkalien, unl. in k. W. Durch Einw. von $KMnO_4$ in saurer oder alk. Lsg. wird das Prod. zerstört. Verd. HNO_3, D. 1,10, bildet bei 20-stünd. Kochen ein Dinitroprod., $C_6H_5.SO_2.NH.C_6H_2.(NO_2)_2.CH_3$, F. 167—168°, unl. in W., l. in A. — Acetylorthotoluidin wird bei gleicher Behandlung mit HNO_3 in Essigs. und Toluidin schon nach einstünd. Kochen zerlegt. *Konstitution des Dinitroderivats.* Beim Erhitzen des Dinitroprod. mit konz. HCl auf 140° (Rohr) bildet sich Dinitroorthotoluidin ($CH_3:NH_2:NO_2:NO_2$ = 1:2:3:5), F. 208—209°, dem Dinitroprod. kommt daher die Formel I. zu. — Dasselbe l. sich in Alkalien und wird bei 100° durch $BaCO_3$ zers. unter Bildung einer roten Lsg., aus welcher sich beim Eindampfen Krystalle, F. 215° (zers.), von der Formel II. abscheiden, welche bei 140° Krystallw. verlieren, durch CO_2 wird in der Kälte $BaCO_3$ gefällt, nicht in der Wärme. Mit HCl wird das Nitroprod. ausgefällt, auf welchem

Wege dieses am besten gereinigt werden kann. Das Nitroprod. kann auch durch Lsg. des Benzolsulfo-o-toluidins in HNO_3 von 36° Bé. dargestellt werden. — Durch Reduktion mit Sn und HCl entsteht aus dem Dinitroprod. das bei 217° schm., in

I.



I.

$C_6H_5.SO_2.N.C_6H_2.CH_3.(NO_2)_2$
Ba $+ H_2O$
$C_6H_5.SO_2.N.C_6H_2.CH_3.(NO_2)_2$

weifsen Nadeln kryst. Amidoprod., $C_6H_5.SO_2.NH.C_6H_2.CH_3.NH_2.NH_2$, dessen Salze in W. sll. sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1123—26. [20/5.*]; Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 633—36.) Hesse.

P. Friedländer und **M. Mosczyc**, *Über einige Derivate des Benzylamins. p-Amidodimethylbenzylamin*, $N(CH_3)_2.CH_2.C_6H_4.NH_2$, dickflüssiges, farbloses Öl von stark basischem Geruch, l. in W., K. etwas >300° unter geringer Zers.; sämtliche Salze sind ll. in W., Sulfat schwach gelbe, glänzende Blättchen, unl. in A. Zur Darst. des Körpers wurde p-Nitrobenzylchlorid mit 2 Mol. Dimethylamin in alkoh. Lsg. auf 100° erhitzt und das entstandene p-Nitrodimethylbenzylamin durch $SnCl_2$ und HCl reduziert. — *p-Amidodiäthylbenzylamin*, ölig, K_{40}. 212—214°, in analoger Weise dargestellt. Beide Verbb. werden von Oxydationsmitteln leicht zu Aldehyd oxydiert, sie geben ll., sehr beständige Diazoverbb.; mit β-Naphtol geben sie gelbrote Azofarben. — *ω-Dimethylamin-p-toluylsäure*, $CO_2H.C_6H_4.CH_2.N(CH_3)_2$, kleine, weifse Kryställchen, F. 235°, ll. in W., swl. in A., Ä., Bzl., Lg.; bildet mit Basen u. Mineralss. Salze, ll. in W.; $(C_{10}H_{13}NO_2.HCl)_2PtCl_4$, dicke, gute Krystalle, F. 220 bis 224°, l. in h. W.; Pikrat, Nädelchen, swl. in W.; durch Na-Amalgam wird die Verb. leicht zu Dimethylamin u. p-Toluyls. gespalten. Zur Darst. wird am besten p-Tolunitril in p-Cyanbenzylchlorid und dieses durch konz. H_2SO_4 in ω-Chlor-p-toluylsäureamid übergeführt; weiter wird dieses durch Einw. von Dimethylamin in *ω-Dimethylamin-p-toluylsäureamid*, $NH_2.CO.C_6H_4.CH_2N(CH_3)_2$, verwandelt, grofse, blätterige Krystalle, F. 144°, ll. in A. u. W. Dies Amid, mit wss. Alkalien verseift, giebt die S. — *Dimethylamidodibenzyl-p-dicarbonsäure*, $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH.N(CH_3)_2.C_6H_4.CO_2H$, weifse, lange Nadeln, F. 268—270°, l. in Essigs., bildet mit HCl ein Salz, F. 227°; Pikrat, F. 212°, swl. in W. Die Verbindung bildet sich, wenn gleiche Teile ω-Chlortoluyls. und ω-Dimethylamintoluyls. in konz. alk. Lsg. mit NaOH bis zum Verschwinden des Dimethylamingeruches gekocht werden. — *ω-Äthoxy-p-toluylsäure*, $C_2H_5O.CH_2.C_6H_4.CO_2H$, Blättchen, F. 87°, ll. in den gebräuchlichen Mitteln, erhalten durch Einw. von Na-Alkoholat auf ω-Chlor-p-toluylsäureamid und Verseifen des entstandenen Äthylesters; dieser krystallisiert in langen Nadeln, F. 112°. — *Anilinderivate des Benzylamins*, $C_6H_5NH.CH_2.C_6H_4.CONH.C_6H_5$, F. 183°, ll. in A., unl. in W.; $C_6H_5NH.CH_2.C_6H_4CONH_2$, F. 150°, ll. in A. und Chlf., unl. in Bzl., W., Lg.; $C_6H_5NH.C_6H_4.CO_2H$, perlmutterglänzende, kleine Blättchen, ll. in A. u. Xylol, swl. in Bzl., Chlf., W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1140—45. 27/5. [13/5.] Techn. Hochschule. Karlsruhe.) Schmitz-Dumont.

Maurice Prud'homme, *Die Frage des Säurefuchsins.* Vf. wendet sich gegen eine in der Abhandlung von Rosenstiehl (**95**. I. 1061) enthaltene Bemerkung und legt nochmals seine Auffassung der Rk. der OH-Gruppe der Säurefuchsine bei Ggw. von SS. dar. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 581—83. 20/5.) Hesse.

Maurice Prud'homme, *Über die sulfonierten Triphenylmethanfarbstoffe.* (Forts. zu **95**. I. 41.) *Einwirkung von Ammoniaksalzen auf durch Soda entfärbte Säurefuchsinlösung.* Wird eine mit Soda heifs gerade entfärbte Lsg. von technischem

Säurefuchsin mit Chlorammon versetzt, so tritt schon in der Kälte sofort Rotfärbung auf, bei Kochen wird die ursprüngliche Farbe in ihrer vollen Stärke wieder hergestellt. Es würde daraus zu schliefsen sein, dafs die Gruppe $\equiv C—ONH_4$ schon in der Kälte teilweise dissociiert, in der Hitze völlig gespalten wird in $\equiv C—OH$ und NH_3 (vgl. unten). Erhitzt man das Chlorammon durch kohlensaures Ammon, so tritt zuerst in der Wärme Färbung auf, die aber bei längerem Kochen dauernd verschwindet.

Einwirkung der Kohlensäure auf mit Alkalien entfärbte Säurefuchsinlösung und auf Rosanilin. Mit Soda entfärbte Lagg. von Säurefuchsin werden durch CO_2 in der Kälte wieder gefärbt, beim Kochen tritt wieder Farblosigkeit ein. Wird Säurefuchsin (freie Farbstoffs., nicht Na-Salz) mit Barytwasser entfärbt u. durch die klar filtrierte Lag. CO_2 geleitet, so tritt gleichfalls wieder die rote Farbe auf, aber ohne dafs Ausscheidung von $BaCO_3$ stattfindet. Diese überraschende Thatsache zeigt, dafs die früher vom Vf. gemachte Annahme, dafs bei Entfärbung des Säurefuchsins durch Alkali sich $A_3{\equiv}CONa$ ($A = C_6H_3SO_3Na.NH_2$) bilde, falsch war, und dafs die farblose Verb. $A_3{\equiv}COH$ sein mufs. Dieses letztere verbindet sich mit Kohlens. direkt zu einer gefärbten Verb. — Rosanilin selbst in W. suspendiert u. mit CO_2 behandelt, löst sich zu einer gefärbten Fl., welche wie Fuchsin färbt. Beim Kochen entwickelt sich CO_2, die Fl. entfärbt sich, und Rosanilinbase fällt aus. Die Existenz der CO_2-Verb. des Rosanilins und seiner Sulfoss. spricht gegen die ROSENSTIEHL'sche Auffassung der Fuchsine als Ä., da es aller Analogie zuwiderläuft, dafs unter derartigen Reaktionsbedingungen ein Kohlensäureäther sich bilden und beständig sein sollte. Es scheint vielmehr, dafs dem Triamidotriphenylcarbinol die Funktion einer hydroxylierten Base zukommt, in welcher die Hydroxylgruppe dieselbe Rolle spielt, wie im NaOH. Die starke Basizität der Rosanilinbase und seiner Sulfoss. zeigt sich auch darin, dafs sie aus NH_4Cl NH_3 frei macht (vgl. oben). Ebenso zersetzt sie in der Hitze die Salze von Mg, Zn, Hg unter Bildung von Fuchsin. Mit der Auffassung des Fuchsins als eines wahren Salzes steht auch in Einklang seine vom Vf. früher (**93**. II. 437) beobachtete Fähigkeit, mit Ammoniak eine molekulare Verb. einzugehen, ähnlich wie dies ja auch $ZnCl_2$ u. ähnliche Metallsalze thun. Die basische Funktion der Hydroxylgruppe hat bei der gleichzeitigen Anwesenheit positiver Reste um so weniger Auffallendes, wenn man bedenkt, dafs sich doch sogar das Äthylenoxyd wie eine starke Base verhält. Die Übereinstimmung aller dieser Erscheinungen beim Rosanilin und seinen Sulfoss. spricht für die Auffassung ROSENSTIEHL's über die Konstitution der Rosanilinfarbstoffe. Vfs. Auffassung ist davon nur insofern verschieden, als er dieselben als Salze einer Base betrachtet u. nicht als Ester eines A. Vf. fafst seine Unterss. in folgenden Schlufsfolgerungen zusammen: 1. Die Alkalisalze der Säurefuchsine sind ungefärbt. Sie sind zu betrachten als hydroxylierte Basen. — 2. Die Salze derselben mit SS. sind gefärbt.

$$\left.\begin{array}{l} HO—C{\equiv}(C_6H_3SO_3Na.NH_2)_2 \\ Cl—C{\equiv}(C_6H_3SO_3Na.NH_2)_2 \\ Cl—C{\equiv}(C_6H_3SO_3H.NH_2)_2 \end{array}\right\} \begin{array}{l} \text{ungefärbt.} \\ \text{gefärbt.} \end{array}$$

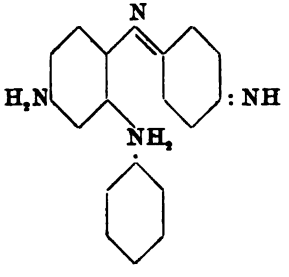
3. Das technische Säurefuchsin ist wahrscheinlich eine Mischung dieser drei Körper. (Bull. Soc. ind. Mulhouse **1895**. 93—98. April.) MUHLERT.

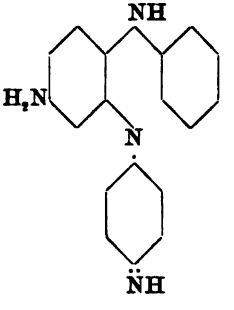
A. Rosenstiehl, *Über den Parallelismus der Funktionen beim Rosanilin und seinen Sulfosäuren.* Vf. weist darauf hin, dafs aus der Arbeit PRUDHOMME's (vor. Referat) wiederum die Richtigkeit seiner Ansicht hervorgehe, dafs durch den Eintritt der Sulfogruppen in das Rosanilin die basischen Funktionen des NH_2 nicht geändert werden. Der einzige Unterschied besteht darin, dafs bei Übergang von Farbstoff in Base und umgekehrt die Gruppe SO_3H gleichzeitig in SO_3Na übergeht oder daraus erzeugt wird:

$(NH_2C_6H_4)_3{\equiv}C{-}OH$ . . . Rosanilinbase,
$(NH_2C_6H_3SO_3Na)_3{\equiv}C{-}OH$ Säurefuchsinbase.

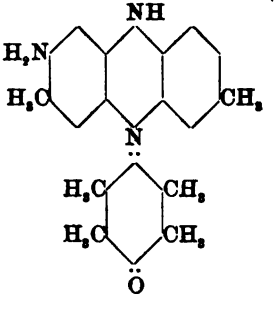
(Bull. Soc. ind. Mulhouse **1895**. 105—6. April.) MUHLERT.

R. Nietzki, *Beiträge zur Konstitution der Safranine.* Vf. hält die symmetrische Konstitution der Safranine für nicht erwiesen durch die von JAUBERT (**95**. I. 690. 878) gefundene Darst. von Safraninen durch Zusammenoxydation von Metamido-, bezw. Hydroxylderivaten des Diphenylamins mit Paradiaminen, da z. B. die gemeinschaftliche Oxydation von m-Amidodiphenylamin mit Paraphenylendiamin als Zwischenprod. ein Indamin von folgenden beiden möglichen Konfigurationen geben kann:





Wonach die Bildung unsymmetrischer Safranine bei obiger Rk. ebenso möglich als die der symmetrischen ist. Die Existenz unsymmetrischer Safranine ist höchst wahrscheinlich, da Vf. aus Diamidodurol und m-Amidoditolylamin durch Oxydation einen roten Farbstoff aus der Klasse der Safranione erhielt, dessen Bildung nur nebenstehende unsymmetrische Formel zuläßt.



Die Lösung der Frage wäre auch von den aus Dimethyl-m-amidodiphenylamin und Paraphenylendiamin einerseits und m-Amidodiphenylamin und Dimethylparaphenylendiamin andererseits herzustellenden Safraninen zu erwarten; bei symm. Konstitution müssen beide identisch, bei unsymmetrischer verschieden sein.

Die Bildung der Safranine aus m-Amidodiphenylaminen läßt den Schluß zu, daß dieselben mit den Indulinen (Indazol, Mauveïn) zu identifizieren sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1354—57. 10/6. [25/5.] Lab. d. Univ. Basel.) SCHMITZ-D.

A. Deninger, *Eine Abänderung der Methode von Baumann-Schotten. Monoacetylthiocarbanilid.* Bei Anwendung der BAUMANN'schen Methode ließ Thiocarbanilid sich nicht acetylieren. Das Acetylprod. wurde bei Zusatz von 8 ccm Acetylchlorid zu einer Lsg. von 25 g Thiocarbanilid in 100 ccm *Pyridin* u. Eingießen der Lsg. in W. als gelbe M. erhalten, aus A. in farblosen Säulen, F. 91°, krystallisierend. — Diacetylprod. zers. sich beim Umkrystallisieren aus A. unter Bildung von Monoverb. — *Dibenzoylthiocarbanilid* entsteht bei Einw. von 22 ccm Benzoylchlorid auf eine Lsg. von 20 g Thiodiphenylharnstoff in 50 ccm Pyridin, Eingießen in W., Durchkneten mit HCl und Umkrystallisieren aus A. in feinen, gelben Nadeln, F. 160,5°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1322. 10/6. [18/5.] Dresden. Polytechnikum.) HESSE.

A. Hantzsch und **Ludwig Mai**, *Über Phenylimidokohlensäureäther.* Durch Methylieren der Natriumverb. des Phenylurethans, $C\begin{cases}NC_6H_5\\ONa\\OC_2H_5\end{cases}$, konnte ein Phenylimidokohlensäureäther nicht erhalten werden; es entsteht dabei das am Stickstoff methylierte Methylphenylurethan. Dagegen werden solche Ester aus Isocyanphenylchlorid und Natriumphenolat erhalten:

$$C_6H_5N:CCl_2 + 2NaOC_6H_5 = 2NaCl + C_6H_5N:C(OC_6H_5)_2.$$

Der *Phenylimidokohlensäureester*, F. 136°, ist wl. in Ä. und k. A., unl. in W., gegen Alkalien sehr beständig. Mit rauchender HCl wird er in Diphenylcarbonat u. Anilin gespalten. Weniger leicht als Natriumphenolat reagieren die Natriumverbb. substituierter Phenole. — Durch Einw. von p-Bromphenolnatrium auf i-Cyanphenylchlorid entsteht *Phenylimidokohlensäure-p-bromphenylester*, $C_6H_5.N:C(OC_6H_4Br)_2$, F. 106°, welcher beim Erhitzen mit rauchender HCl unter Abspaltung von Anilin *p-Dibromphenylcarbonat*, $CO.(OC_6H_4Br)_2$, F. 171°, giebt. Bei der successiven Einw. von i-Cyanphenylchlorid auf Phenolnatrium und p-Bromphenolnatrium war ein gemischter asymmetrischer Imidoäther, $C_6H_5N:C(OC_6H_4Br)(OC_6H_5)$, nicht zu erhalten; es bilden sich vielmehr ölige, nicht zu trennende Gemenge. Hierbei entsteht offenbar das Halbchlorid, $C_6H_5N:C<\begin{matrix}Cl\\OC_6H_5\end{matrix}$, da die öligen Prodd. bei längerem Erhitzen mit W. phenylierte Urethane geben:

$$C\begin{cases}OC_6H_5\\NC_6N_5\\Cl\end{cases} \longrightarrow C\begin{cases}OC_6H_5\\NC_6H_5\\OH\end{cases} = C\begin{cases}OC_6H_5\\O\\NHC_6H_5\end{cases}.$$

So erhält man aus dem Reaktionsprod. zwischen i-Cyanphenylchlorid u. p-Chlorphenolnatrium *Phenylurethan-p-chlorphenylester* (I.), F. 138°.

I. $CO<\begin{matrix}OC_6H_4Cl\\NH.C_6H_5\end{matrix}$ II. $C_6H_5N:C<\begin{matrix}Cl\\OC_6H_5\end{matrix}$

Das erwähnte „Halbchlorid", der *Phenylimidochlorkohlensäurephenylester* (II.), wird aus molekularen Mengen von i-Cyanphenylchlorid und Natriumphenolat gewonnen. K_{15}. 180°, F. 42—45° (vgl. W. R. Smith, **94**. II. 38). Bei Anwendung von p-Bromphenolnatrium entsteht der entsprechende *Phenylimidochlorkohlensäure-p-bromphenylester*, F. 45°; K_{23}. 227°, welcher durch verd. A. in *Phenylurethan-p-bromphenylester*, $CO<\begin{matrix}OC_6H_4Br\\NH.C_6H_5\end{matrix}$, F. 144°, übergeht. — Aus beiden Phenylimidochlorkohlensäureestern, der Chlor- u. der Chlor-Bromverb. kann man durch Erhitzen mit dem entsprechenden Natriumphenolat den asymmetrischen *Phenylimidokohlensäurephenyl-p-bromphenylester*, $C_6H_5.N:C<\begin{matrix}OC_6H_5\\OC_6H_4Br\end{matrix}$, F. 83°, erhalten. Die Existenz der hier möglichen beiden Stereoisomeren war nicht nachzuweisen. Beim Erhitzen mit rauchender HCl wird der Äther unter Abspaltung von Anilin in *Monobromdiphenylcarbonat*, $CO<\begin{matrix}OC_6H_5\\OC_6H_4Br\end{matrix}$, F. 101°, übergeführt.

Anschliefsend hieran berichten Vff. über einige Verss., bezw. der Einw. von Isocyanphenylchlorid auf Phenylimidochlorkohlensäureäther, welche zu Guanidinen und Isoharnstoffen geführt haben. Aus Isocyanphenylchlorid und Anilin entsteht das bekannte *Triphenylguanidin:*

$$C_6H_5N:CCl_2 + 4C_6H_5.NH_2 = C_6H_5N:C(NH.C_6H_5)_2 + 2C_6H_5.NH_3Cl$$

und nicht ein Isomeres desselben, wie SELL und ZIEROLD behaupten (Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**. 1231). Analog reagiert Piperidin unter Bildung von *s-Phenyldipiperidylguanidin*, $C_6H_5.N : C(NC_5H_{10})_2$, F. 84°. Alkylderivate des Isoharnstoffs entstehen aus Phenylimidochlorkohlensäureäthern mit NH_3 und Aminen, so der *p-Bromdiphenylisoharnstoff* (III.), F. 142°, der *Diphenylpiperidylisoharnstoff* (IV.), F. 86°, und der *p-Bromdiphenylpiperidylisoharnstoff* (V.), F. 91°.

III. $C_6H_5N : C<\begin{matrix}OC_6H_4Br\\NH_2\end{matrix}$ IV. $C_6H_5N : C<\begin{matrix}OC_6H_5\\NC_5H_{10}\end{matrix}$ V. $C_6H_5N : C<\begin{matrix}OC_6H_4Br\\NC_5H_{10}\end{matrix}$

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 977—84. 13/5.) MEYER.

W. v. Miller und **J. Plöchl**, *Zur Nichtexistenz stereoisomerer Carbodiphenylimide.* Vff. sind bereits früher (**94**. II. 97 u. 98) der von SCHALL und PASCHKOWETZKY behaupteten Existenz stereoisomerer Carbodiphenylimide entgegengetreten und fügen noch folgendes hinzu: Es handelt sich um eine α-Verb., ölig; β-Verb., F. 154—160°; γ-Verb., F. 96—99°, u. die LAUBENHEIMER'sche Verb., F. 154°. Die von SCHALL ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen beweisen nicht, dafs γ ein Polymeres von β ist, da die dabei eingehaltenen Bedingungen u. Voraussetzungen fehlerhaft sind. Es existieren nur α- und β-Verbb., welche indes nicht stereoisomer, sondern polymer zu einander sind. α-Verb. hat das einfache Molekulargewicht, ist ölig; aus ihren Lsgg. scheidet sich die β-Verb., mit dem dreifachen Molekulargewicht, bei eintretender Polymerisation sofort krystallinisch ab. Das Öl kondensiert für sich selbst zu einer glasigen Masse. β-Verb. hat gewöhnlich F. 153—160°, völlig rein 160—161°. Entsprechend der Polymerie ist α sehr reaktionsfähig, verbindet sich schon in der Kälte mit HCN zu Hydrocyancarbodiphenylimid, mit Anilin zu Triphenylguanidin, mit H_2S zu Sulfocarbanilid etc., während β gegen diese Agenzien indifferent ist, bis es durch hohe Temperatur in α verwandelt wird. An Stickstoffstereoisomere lagert sich erwiesenermafsen HCN nicht an. Im Verhalten gegen Lösungsmittel zeigt sich gleichfalls das polymere Verhältnis: α ll. in Ä., A., Bzl., Lg. etc.; β in denselben swl. oder unl. Die γ-Verb. ist ein Gemisch von α u. β in wechselnden Mengen; nach den Angaben von SCHALL dargestellt, gab sie an k. Lg. die α-Verb. ab, u. β blieb zurück. Werden die Destillate, welche nach SCHALL die γ-Verb. enthalten, mit HCN behandelt, so wird α in das Nitril übergeführt und läfst sich durch seine Löslichkeit in SS. von der unveränderten β-Verb. trennen. γ soll nach SCHALL trotzdem F. 93—96° das dreifache Molekulargewicht von β mit F. 158—160° haben, Thatsachen, welche mit der üblichen Auffassung von physikalischer Isomerie nicht vereinbar. Die LAUBENHEIMER'sche Modifikation, F. 154°, ist die mit Krystallbenzol in Blättchen krystallisierende β-Verb.; wird sie durch Erhitzen im H-Strom vom Bzl. befreit, so zeigt sie F. 158—160° u. giebt, aus k. Bzl. umkrystallisiert, Bzl.-freie Nadeln von β; erst bei längerem Kochen mit Bzl. wird wieder Krystallbenzol aufgenommen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1004—12. 13/5. [16/5.] Techn. Hochschule München.) SCHMITZ-DUMONT.

Alfred Werner und **H. Buss**, *Beobachtungen über Nitrolsäuren.* Weder durch direkte Alkylierung, noch durch Einw. von Alkylhydroxylamin auf Dibromnitroäthan gelingt es, Alkyläther der Nitrolss. zu erhalten. — Die freie Amylnitrolsäure, nach V. MEYER dargestellt, zers. sich sehr rasch, da sie schon nach 6 Stdn. sich nicht mehr in Alkalien mit roter Farbe löst; ihre alkal. Lsg. ergiebt beim Schütteln mit Benzoylchlorid *Amylnitrolsäurebenzoylester*, F. 83°. Analog giebt Äthylnitrols. in alkal. Lsg. mit Benzolsulfochlorid *Äthylnitrolsäurebenzolsulfonester*, F. 90—91°. — Trockene HCl wirkt auf die ätherische Lsg. von Äthylnitrols. nach der Gleichung:

$$\underset{\overset{|}{N}OH}{CH_3.C.NO_2} + HCl = HNO_2 + \underset{\overset{|}{N}.OH}{H_2C.C.Cl}$$

unter Abspaltung von salpetriger S. und Bildung eines Hydroximsäurechlorids. Das primäre Prod. dieser Rk. ist das Chlorhydrat jener Verb., welches bei 141° schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1280—82. 10/6. [9/5.] Zürich. Univ.-Lab. A.) FROMM.

K. Auwers, A. Oswald u. J. F. Thorpe, *Über Anilsäuren u. Anile alkylierter Bernsteinsäuren und Glutarsäuren.* Wie in der vorigen Abhandlung mitgeteilt, bilden sich die *Anilsäuren* von Bernsteinsäuren und Glutarsäuren durch Vermischen der benzolischen Lsgg. von Anhydrid und Base (Anilin, p-Toluidin, β-Naphtylamin) nach der Gleichung:

$$Ac<\overset{CO}{CO}>O + H—NHR = Ac<\overset{CO_2H}{CO—NHR}.$$

Scheidet sich hierbei die Anils. nicht ab, so wird die Lsg. verdampft (Wasserbad), der Rückstand mit W. u. ein paar Tropfen HCl verrieben, die ausgeschiedene Säure filtriert und mit W. gewaschen.

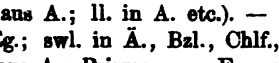
Die Anilsäuren liefern unter Abspaltung von W. *Anile:*

$$Ac<\overset{CO_2H}{CO—NHR} - H_2O = Ac<\overset{CO}{CO}>NR,$$

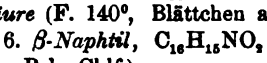
u. zwar jene der Bernsteinsäuren durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt (Schwefelsäurebad), jene der Glutarsäuren durch Sieden unter gewöhnlichem Druck (einige Minuten) oder im Vakuum.

Derivate der *h-Dimethylbernsteinsäure:* 1. *Anilsäure* (I.), $C_{12}H_{15}NO_3$ (F. 169°, Nadelbüschel aus h. W.; ll. in A., Ä., Eg.; wl. in k. Bzl.; swl. in Lg., k. W.), aus dem Anhydrid (F. 39—40°). — 2. *Anil* (II.), $C_{12}H_{13}NO_2$ (F. 126—127°, Nadeln aus verd. A.; ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., Eg.; swl. in W., Lg.), aus der Anilsäure bei 170 bis 180°. — 3. *p-Tolilsäure,* $C_{13}H_{17}NO_3$ (F. 198°, Nadeln aus verd. A.). — 4. *p-Tolil,* $C_{13}H_{15}NO_2$ (F. 120°, Nadeln aus verd. A.; sll. in A., Bzl., Chlf., Eg.; swl. in W.). — 5. *β-Naphtilsäure,* $C_{16}H_{17}NO_3$ (F. 209°, Nadeln aus A.; ll. in A., Ä., Eg.; l. in Chlf.; swl. in Bzl., W.). — 6. *β-Naphtil,* $C_{16}H_{15}NO_2$ (F. 200° beim schnellen, F. 195°, unscharf beim langsamen Erhitzen; ll. in A., Chlf.; l. in Eg., Bzl.; swl. in W., Ä., Lg.).

I.



II.



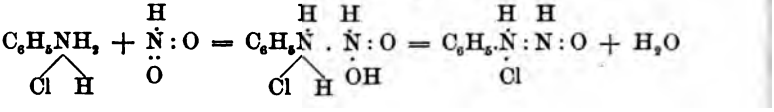
Derivate der *n-Dimethylbernsteinsäure:* 1. *Anilsäure,* $C_{12}H_{15}NO_3$ (F. 135 bis 136°, Nadeln aus h. W.), aus dem Anhydrid (F. 87°). — 2. *Anil* (F. 146°), identisch mit dem von BISCHOFF und VOIT erhaltenen Körper. — 3. *p-Tolilsäure* (F. 164 bis 165°, Blättchen aus verd. A.; ll. in A., Ä., Eg.). — 4. *p-Tolil,* $C_{13}H_{15}NO_2$ (F. 153°, Nadeln aus A.; ll. in A. etc.). — 5. *β-Naphtilsäure* (F. 140°, Blättchen aus A.; ll. in A., Eg.; swl. in Ä., Bzl., Chlf., Lg., W.). — 6. *β-Naphtil,* $C_{16}H_{15}NO_2$ (F. 220°, Nadeln aus A.; Prismen aus Eg.; wl. in A.; ll. in Bzl., Chlf.).

Derivate der *Trimethylbernsteinsäure:* 1. *Anilsäure,* $C_{12}H_{17}NO_3$ (F. 134°, Nädelchen aus verd. A.; ll. in A., Ä., Chlf., Eg.; l. in h. Bzl.; wl. in h. W.). — 2. *Anil,* $C_{12}H_{15}NO_2$ (F. 129°, kurze, glänzende Nadeln aus A.; lange Nadeln aus h. W.), schon beim Aufkochen der S. mit Anilinüberschuſs erhalten. — 3. *p-Tolilsäure,* $C_{14}H_{19}NO_3$ (F. 126°, glänzende Tafeln aus A.). — 4. *p-Tolil,* $C_{14}H_{17}NO_2$ (F. 117°, glänzende Nadeln aus verd. A.). — 5. *β-Naphtilsäure,* $C_{17}H_{19}NO_3$ (F. 153°, Prismen aus verd. A.). — 6. *β-Naphtil,* $C_{17}H_{17}NO_2$ (F. 148°, verfilzte Nädelchen aus A.).

Derivate der *mal. Dimethylglutarsäure* (F. 127—128°): 1. *Anilsäure*, $C_{13}H_{17}NO_3$ (F. 157°, glänzende Nadeln aus verd. A.; ll. in A., Bzl., Eg., CS_2; wl. in Chlf.), aus dem Anhydrid (F. 94—95°) der beiden Dimethylglutarsäuren. — 2. *Anil* (F. 208 bis 209°, flache, glänzende Nadeln aus starkem Alkohol). — 3. *p-Tolilsäure*, $C_{14}H_{19}NO_3$ (F. 179°, glänzende, flache Nadeln aus A.; ll. in A.; l. in Bzl., Chlf.; swl. in Ä., Lg., CS_2). — 4. *p-Tolil*, $C_{14}H_{17}NO_2$ (F. 233°, seidenglänzende Nadeln aus A.; ll. in A., Bzl., Chlf., Eg.; wl. in Ä., Lg., CS_2). — 5. *β-Naphtilsäure*, $C_{17}H_{19}NO_3$ (F. 151°, derbe, flache, glänzende Prismen und Nadeln aus A.; ll. in A., Ä.). — 6. *β-Naphtil*, $C_{17}H_{17}NO_2$ (F. 231—232°, Nadeln aus A.). — 7. *α-Naphtilsäure*, $C_{17}H_{19}NO_3$ (F. 155°, Nadeln aus A.; ll. in A.; zwl. in Bzl., Chlf.; wl. in Ä., Lg., CS_2). — 8. *α-Naphtil*, $C_{17}H_{17}NO_2$ (F. 199°, Blättchen aus A.; ll. in h. A., Lg.). (Forts. folgt.) (Liebig's Ann. **285**. 229—39. 5/4. [13/2.] Heidelberg. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

A. Hantzsch, *Über Bamberger's „Isomerieerscheinungen auf dem Gebiete der Azokörper"*. Die von Bamberger beschriebenen Verbb. aus Nitroantidiazobenzolhydrat und α-Naphtol sind strukturisomer, und zwar ist die α-Verb., F. 277—279°, die p-Verb., da sie bei der Reduktion 1.4-Aminonaphtol neben Phenylendiamin liefert, und die β-Verb., F. 235°, ist gleich der o-Verb., denn sie liefert bei der Reduktion Phenylendiamin und 1.2-Aminonaphtol. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1124—26. 27/5. [10/5.].) Fromm.

R. Walther, *Über die Konstitution der Diazobenzolverbindungen*. Vf. nimmt in der salpetrigen S. ein pentavalentes Stickstoffatom an und stellt sich deren Rk. auf salzsaures Anilin nach der folgenden Gleichung vor:



Dem in obiger Formel gegebenen salzsauren Diazobenzol würde die folgende Formel für freies Diazobenzol entsprechen: $C_6H_5N:\overset{H}{N}:O$.

Die Verkuppelung mit Anilin denkt sich Vf. nach den folgenden Gleichungen:

Diese Anschauung soll erklären, wie es kommt, daſs aus Diazobenzol u. Bromanilin einerseits und aus Diazobrombenzol und Anilin andererseits identische Körper gebildet werden. (J. pr. Chem. **51**. 528—31. 6/5. [5/5.] Dresden. Organ. Chem. Lab. techn. Hochsch.) Fromm.

G. Oddo, *Über die Maximaltemperatur der Bildung und über die Zersetzungstemperatur einiger Chloride von Diazoverbindungen der aromatischen Reihe*. Um Fluornitrobenzol darzustellen, hat Vf. auf die HF-Lsg. der m- u. p-Base Natriumnitrit bei einer dem K. nahen Temperatur reagieren lassen, sich aber überzeugt, daſs statt der erwünschten Verbb. Diazoamidoverbb. gebildet wurden. In der vorliegenden Arbeit überzeugt sich Vf., daſs die Rk. bei Verwendung von HCl-Lsg. denselben Verlauf nimmt. Durch Einw. von HCl und p-Nitranilin auf Natriumnitrit nahe dem K. entsteht ein Prod., aus welchem durch einen lebhaften Dampfstrom p-Chlornitrobenzol übergetrieben wird, während sich im Rückstand p-Nitrophenol und p-Nitranilin finden. Auch bei 100° erhält Vf. durch die Diazork. ein durch W. fällbares, gelatinöses Prod., welches sich mit β-Naphtol und p-Nitranilinchlorhydrat zu Azophenol u. Diazoamidverb. paart. Durch besondere Verss. stellt Vf. fest, daſs die Diazosalze, welche bei ca. 100°, und diejenigen, welche bei niederer Temperatur

entstehen, identisch sind. Merkwürdigerweise zers. sich das p-Diazonitrobenzolsalz trocken bei 85—90° unter Detonation, während es sich noch in in einer 100° heifsen Lsg. bildet. Darum unters. Vf. verschiedene Diazoverbb. auf ihre höchste Bildungstemperatur und ihre Zersetzungstemperatur und findet die Zersetzungstemperaturen der Chloride von:

p-Nitrodiazobenzol (detoniert) bei 85°,
m-Nitrodiazobenzol (detoniert) bei 118°,
α-Diazonaphtalin (schm. und zers. sich) bei 96°,
o-Diazophenol (schm. und zers. sich) bei 152°.

Während sich noch bilden die Chloride von:
p-Nitrodiazobenzol bei 100° (reichlich), | α-Diazonaphtalin höchstens bei 60°,
m-Nitrodiazobenzol bei 100° (weniger), | o-Diazophenol nur unter 60°.

Diazobenzolchlorid detoniert bei 92° u. bildet sich noch bei 60—70°. — p-Nitroanilin, in Lsg. von überschüssiger HCl mit Nitrit bei 90° behandelt, giebt die von Meldola u. Streatfeild neuerdings beschriebene Diazoamidoverb., F. 220—225°. m-Nitroanilin, analog behandelt, giebt die analoge Diazoamidoverb., F. 193—195°. Die letztere Verb. liefert mit konz. HCl im Rohr bei 150° m-Chlornitrobenzol, F. 44°, und m-Nitroanilin, ferner bei der Schmelze mit β-Naphtol m-Nitrobenzolazo-β-naphtol, F. 192—194°, endlich mit Jodäthyl und KOH die von Meldola u. Streatfeild beschriebene Verb., F. 117—119°. (Gaz. chim. ital. **25**. I. 327—39. 4/5. [4/4.] Palermo. Chem. Univ.-Instit.) Fromm.

Eugen Bamberger, *Die Konstitution der Isodiazohydrate.* Die für die Isodiazohydrate bisher bevorzugte Formulierung R.N : NOH findet eine unzweideutige Bestätigung in der vom Vf. beobachteten Bildungsweise dieser Körper aus Nitrosoverbb. und Hydroxylamin:

$$C_6H_5NO + H_2N.OH = C_6H_5N:NOH + H_2O.$$

Hiernach charakterisieren sich die Isodiazohydrate einwandsfrei als die Oxime der Nitrosoverbb. Bei der Ausführung dieser Rk. liefs man eine Lsg. von Hydroxylaminchlorhydrat, mit der zur Bidung der HCl nötigen Menge Alkali versetzt, auf die alkoholische Lsg. von Nitrosobenzol einwirken, der man von vornherein α-Naphtol zusetzte, um die entstehende Isodiazoverb., welche als soche nicht gut isolierbar ist, als Naphtolfarbstoff zu gewinnen. Letzterer erwies sich mit Phenylazo-α-naphtol, $C_6H_5.N_2.C_{10}H_6.OH$, F. 205—206° (aus Diazobenzolchlorid und α-Naphtol) identisch. Hierbei bildet sich keine Spur von normalem Diazohydrat (R.N:N), denn wenn man

$$\dot{O}H$$

die besprochene Rk. zunächst ohne Zusatz von Naphtol in alkal. Lsg. bei niedriger Temperatur ausführt und das Reaktionsprodukt ausäthert, so reagiert die so isolierte Diazoverb. nicht mit Naphtol, sondern erst dann, wenn man durch Ansäuern eine Isomerisation zu normalem Diazobenzol bewirkt.

Analog gelang die Überführung des p-Nitrosotoluols in p-Isodiazotoluol. Ersteres wird aus p-Tolylhydroxylamin, $CH_3.C_6H_4.NH(OH)$, welches man nach der Methode von Bamberger und Wohl (vergl. **94**. II. 24 und 89) durch Reduktion von Nitrotoluol gewinnt, durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhalten. Schliefslich wurde noch die Überführung von p-Bromnitrosobenzol in Iso-p-bromdiazobenzol ausgeführt. Die Beduktion von p-Bromnitrobenzol und Zinkstaub ergiebt unter geeigneten Bedingungen das *p-Bromphenylhydroxylamin*, $Br.C_6H_4.NH(OH)$, silberweise, perlmutterglänzende Blättchen, F. 91—92°, welches mit salpetriger Säure *Bromphenylhydroxylaminnitrosamin*, $Br.C_6H_4.N.OH$, F. 87°, liefert. Durch Oxydation

$$\dot{N}O$$

des Bromphenylhydroxylamins mit Eisenchlorid erhält man *p-Bromnitrosobenzol*, $Br.C_6H_4.NO$, farblose Nadeln, F. 92—92,5° (im geschmolzenen u. gelösten Zustande grasgrün), welches, in der angegebenen Weise mit Hydroxylamin und β-Naphtol behandelt in die bromierte Isodiazoverb. übergeht, die in Form von p-Bromphenyl-azo-β-naphtol, F. 172—173°, ausfällt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1218—23. 27/5. [13/5.] Zürich Chem.-anal. Lab. des eidgenöss. Polytechn.) MEYER.

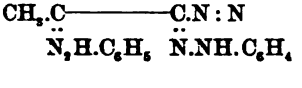
A. Michaelis u. **W. Kärsten**, *Über Sulfophosphazoverbindungen.* Die Wirkung des Phosphorsulfochlorids auf die salzsauren Salze der aromatischen Amine ist eine durchaus andere, als die des Phosphoroxychlorids. Schwefelverbb., die denjenigen der n-Oxychlorphosphine entsprechen (**94**. II. 679), lieſsen sich niemals erhalten, das Endprod. der Einw. war vielmehr stets eine Phosphazoverb., indem direkt zwei Chloratome des Sulfochlorids durch den zweiwertigen Rest R.N : ersetzt wurden. *Sulfophosphazobenzolchlocid*, $C_6H_5N : PSCl$, entsteht durch Erhitzen von 30 g Anilinchlorhydrat mit 80 g Phosphorsulfochlorid. Groſse, farblose, monokline Krystalle aus Bzl., F. 149°. Sehr beständig. Der *Sulfophosphazobenzoläthylester*, $C_6H_5N:PS.OC_2H_5$, entsteht leicht durch Einw. von alkoh. Natriumäthylat auf das Chlorid. Farblose Krystalle, F. 206°. *Sulfophosphazobenzolanilid*, $C_6H_5N:PS.NHC_6H_5$, entsteht bei der Einw. von Phosphorsulfochlorid auf salzsaures Anilin als Zwischenprod. Feine, weiſse Nadeln, F. 226—227°.

Sulfophosphazo-p-chlorbenzolchlorid, $Cl.C_6H_4.N:PSCl$, entsteht durch Erhitzen von salzsaurem p-Chloranilin mit Phosphorsulfochlorid. Farblose, monokline Krystalle, F. 188°. *Sulfophosphazo-p-chlorbenzoläthylester*, $Cl.C_6H_4.N:PSOC_2H_5$, durch Einw. von alkohol. Natriumäthylat auf die Benzollsg. des Chlorides erhalten, bildet gut ausgebildete, wasserklare Krystalle, F. 91°. *Sulfophosphazo-o-toluolchlorid*, $CH_3.C_6H_4.N:PSCl$, aus salzsaurem o-Toluidin und Phosphorsulfochlorid, krystallisiert aus Benzol in glasklaren, monoklinen Krystallen, F. 290°. Sehr beständig. *Sulfophosphazo-o-toluoläthylester*, $CH_3.C_6H_4.N:PSOC_2H_5$, weiſse, feine Nädelchen, F. 176°. *Sulfophosphazo-o-toluolphenylester*, $CH_3.C_6H_4.N:PSOC_6H_5$, entsteht durch Einw. des Sulfochlorids auf Natriumphenolat in Xylol. Farblose Krystalle aus Bzl. F. 236°. *Sulfophosphazo-o-toluol-p-kresylester*, $CH_3.C_6H_4.N:PS.OC_7H_7$. Weiſses, krystallinisches Pulver, F. 247°. *Sulfophosphazo-o-toluolpiperidid*, $CH_3.C_6H_4.N : PSNC_5H_{10}$, aus Piperidin und Sulfophosphazotoluolchlorid. Weiſses Pulver, F. 236°. *Sulfophosphazo-o-toluolanilid*, $CH_3.C_6H_4.N:PS.NHC_6H_5$, aus Anilin und Sulfophosphazotoluolchlorid. Weiſses Pulver, F. 162°. *Sulfophosphazo-o-toluol-o-toluid*, $CH_3.C_6H_4.N:PS.NH.C_6H_4CH_3$, aus o-Toluidin u. Sulfophosphazotoluolchlorid, weiſses Pulver, F. 258°. *Sulfophosphazo-p-toluolchlorid*, $CH_3.C_6H_4.N:PSCl$, aus salzsaurem p-Toluidin und Phosphorsulfochlorid. Monokline Prismen, F. 170°. *Sulfophosphazo-p-toluoläthylester*, $CH_3.C_6H_4.N:PS.OC_2H_5$, F. 176°. *Sulfophosphazo-p-toluol-p-toluid*, $CH_3.C_6H_4.N:PS.NHC_6H_4.CH_3$, aus p-Toluidin und Phosphorsulfochlorid. Gelbliches Pulver, F. 182°. *Sulfophosphazo-p-toluolpiperidid*. $CH_3.C_6H_4.N:PS.NC_5H_{10}$, F. 275°. *Sulfophosphazopseudocumolchlorid*, $(CH_3)_3C_6H_2.N:PSCl$, aus salzsaurem Pseudocumidin und Phosphorsulfochlorid. Weiſse Nadeln, F. 257°. *Sulfophosphazo-pseudocumoläthylester*, $(CH_3)_3C_6H_2.N:PSOC_2H_5$. Feine Nädelchen aus A., F. 201°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1237—46. 27/5. [15/5.] Rostock. Univ.-Laboratorium.) MEYER.

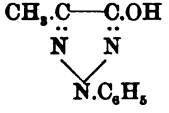
C. Jagerspacher, *Weiteres über Formazylverbindungen. (XIII. Mitteilung von* **E. Bamberger** *über gemischte Azokörper.)* Acetylamidrazon (vergl. **94**. I. 145) wird durch starke Reduktionsmittel (HJ) in W., NH_3, Anilin und primäres Propylamin zerlegt, sein Hydrazon wird durch Natriumnitrit in das salpetrigs. Salz dieses Osazons, F. 135°, verwandelt, welches bei der Behandlung mit verd. HCl oder H_2SO_4 2 Mol. W. verliert und einen Farbstoff liefert, dem vielleicht die Formel I zukommt. Beim Sieden mit einem indifferenten Lösungsmittel liefert dies Nitrit drei Spaltungs-

prodd.; nämlich 1. das Hydrazon des Acetylamidrazons, 2. eine dem ersteren Prod. isomere (wahrscheinlich stereomere) Verb., F. 136°, welche beim Erhitzen auf 250° mit Eg. denselben Osotriazolkörper liefert, wie ihr Isomeres bei 150°, und 3. Phenylazomethylosotriazol (vgl. **93**. I. 307), welches wohl über eine intermediäre Diazoverb. unter Abspaltung von $2H_2O$ und NH_3 aus dem Nitrit entsteht. Bei der Reduktion des Phenylazomethylosotriazols mit Zinnchlorür und HCl erhält man Phenylamidomethylosotriazol (vgl. **94**. I. 145), F. 83,5°, ein Anilin der Osotriazolreihe, welches diazotiert werden kann; die Diazoverb. liefert mit Piperidin eine Diazoamidoverb., F. 77°, und beim Kochen *Phenyloxymethyltriazol* (II.), F. 140—142°. Aus dem

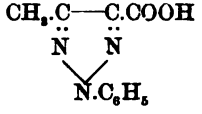
I.



II.



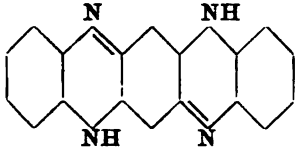
III.



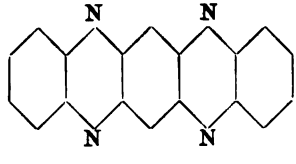
Phenylamidomethyltriazol werden noch dargestellt der Harnstoff $C_6H_5NH.CO.NH.C_2H_2N_3$, F. 240°, der entsprechende Thioharnstoff, F. 195°, und die *Phenylmethyltriazolcarbonsäure* (III.) nach SANDMEYER's Rk., welche bei 189° schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1283—87. 10/6. [13/5.] Zürich. Chem.-analyt. Laboratorium eidgen. Polytechn.) FROMM.

R. Nietzki, *Über Fluorindine.* Vf. bezeichnete in seinem Lehrbuch über organische Farbstoffe auf Grund der von O. FISCHER und HEPP für das einfachste, rein aromatische Fluorindin aufgestellten Konstitutionsformel (I.) diesen Körper als die erste Hydroverbindung eines Triphendiazins (II.). Dies wurde von FISCHER u. HEPP

I.

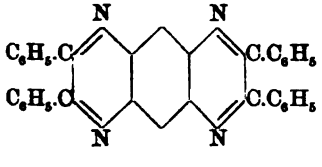


II.

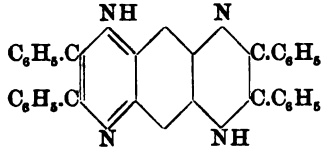


(**95**. I. 641) abgewiesen, da derartige Diorthodiazine nicht existenzfähig sind. Vf. hat indes schon früher (**89**. I. 424) einige Repräsentanten dieser Klasse durch Kondensation von Tetramidobenzol mit Benzil, Diacetyl und Phenanthrenchinon dargestellt. Für das mit Benzil erhaltene Prod. muſs gemäſs seiner Entstehung die Konstitution (III.) angenommen werden, wonach es in naher Beziehung zu einem Fluorindin von der Konstitution (IV.) stehen müſste:

III.



IV.



Beide Körper müssen bei völliger Reduktion dieselbe Leukoverb. geben. Obiges Diazin geht bei mäſsiger Reduktion in einen blauen Farbstoff über, welcher das erste Hydroprod. des Azins ist, da seine violette Lsg. sich schon an der Luft wieder oxydiert zu der gelben des Azins. Diese Hydroverb. ist indes kein Fluorindin, obgleich ihm die von FISCHER und HEPP gegebene Fluorindinformel zukommt, ihm

fehlt die charakteristische Eigenschaft der Fluorindine, die Fluoreszenz. Da ferner Fluorindine bei Oxydation keine derartigen Azine geben, so kann ihnen nicht die FISCHER-HEPP'sche Konstitution eigen sein.

FISCHER und HEPP behaupten, dafs sich analog auch Chinondianilid und Azophenin zu o-Diazinen oxydieren lassen müfsten, wenn dies für Fluorindine nach obiger Konstitution zu fordern wäre; dies ist jedoch unmöglich, da bei genannten Verbb. kein geschlossener N-Ring vorhanden ist. Die von jenen Autoren für die Konstitution angeführten synthetischen Beweise sind nicht anwendbar, da jene Rkk. sich bei relativ hoher Temperatur vollziehen. Zum Schlufs weist Vf. nach, dafs seine irrtümlichen Angaben über Homofluorindin auf unrichtigen Angaben von FISCHER und HEPP (**90**. II. 663) beruhen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1357—60. 10/6. [25/5.] Basel. Univ.-Lab.) SCHMITZ-DUMONT.

C. D. Harries, *Über as-Phenylhydrazinoessigester und dessen Verwandlung in Triazinderivate.* REISSERT und KAYSER geben an, durch Einw. von Chloressigester auf Phenylhydrazin as-Phenylhydrazinoessigester erhalten zu haben (**91**. II. 59). Bequem läfst sich derselbe aus *Nitrosophenylglycinester*, $C_6H_5N(NO).CH_2.COOC_2H_5$, gewinnen, welcher durch Einw. von Natriumnitrit und HCl auf die alkoh. Lsg. des Glycinesters dargestellt wird. Zu diesem Zweck wird die Nitrosoverb. in alkoh. Lsg. mit Zinkstaub u. Essigs. reduziert. Der *as-Phenylhydrazinoessigester*, $C_6H_5N(NH_2).CH_2.COOC_2H_5$, bildet ein Chlorhydrat, F. 195—196°, und ist wl. in A. u. W., unl. in Ä. Der freie Ester ist ein Öl, K_{17}. 157—161°. Die Verb. ist von dem von REISSERT und KAYSER dargestellten Hydrazinoester, F. 127°, durchaus verschieden. Sie ist eine starke Base. Das Nitrat krystallisiert in weifsen Nadeln, F. 143—144°. Die Verseifung des Esters mit alkoh. Natron ergiebt die *as-Phenylhydrazinoessigsäure*, $C_6H_5N(NH_2).CH_2.COOH$, glänzende, weifse Täfelchen (aus absol. A.), in den gewöhnlichen Lösungsmitteln swl., F. 167° (REISSERT und KAYSER 130°). Mit Mineralss. bildet die S. wenig charakteristische Salze. FEHLING'sche Lsg. wird sowohl durch den Ester, wie durch die S. reduziert. — Die Oxydation des Esters mit Quecksilberoxyd in Chlf. führt zum *Diphenyltetrazondiessigsäurediäthylester* (I.), F. 117°. Mit

I.

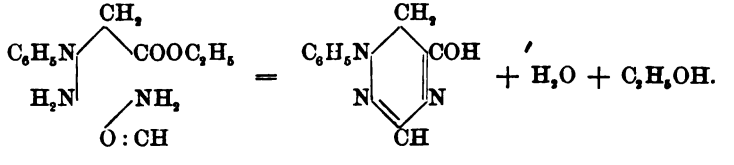
$$C_6H_5N.N{=}{=}{=}N.N.C_6H_5$$
$$\dot{C}H_2.COOC_2H_5 \quad \dot{C}H_2.COOC_2H_5$$

II. $C_6H_5N.CH_2.COOC_2H_5$; $\dot{N}:CHC_6H_5$

III. $C_6H_5N.CH_2.COOC_2H_5$; $H\dot{N}.CS.NHC_6H_5$

Benzaldehyd entsteht der *Benzalphenylhydrazinoessigester* (II.), F. 73—74°, weifse Tafeln; mit Phenylsenföl bildet sich ein Thioharnstoff (III.), F. 155—156°, in kurzen Prismen.

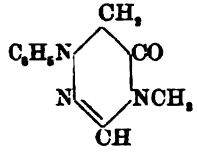
Durch Kondensation mit Formamiden unter Druck bildet der as-Phenylhydrazinoessigester Triazinderivate in folgender Weise:



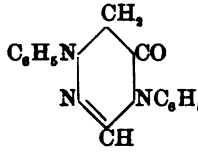
Das *Phenyldihydrooxytriazin* bildet sich beim vierstündigen Erhitzen von molekularen Mengen von Hydrazinoester und Formamid auf 130°. Grofse, gelblichgrün glänzende Blätter. Zersetzungspunkt 203—204°. Die Substanz l. sich leicht in

Alkalien, erhält daher die obige Phenolform. Durch Methylierung derselben, sowie auch durch Erhitzen von Methylformamid mit Phenylhydrazinoessigester erhält man das *Phenylmethyltetrahydroketotriazin* (IV.), weifse Blättchen. Dasselbe l. sich nicht in Alkali, erhält daher im Gegensatz zu dem nichtmethylierten Triazin die Ketoformel. Durch Einw. von Formanilid auf Hydrazinoessigester entsteht beim Erhitzen auf 150—160° das *Diphenyltetrahydroketotriazin* (V.) neben durch sekundäre Zers.

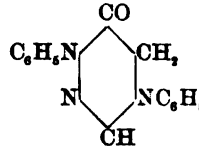
IV.



V.



VI.

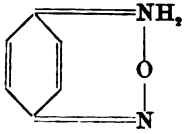


gebildetem Phenyldihydrooxytriazin. Lange Nadeln, in Alkali unl., F. 204—205°. Dieser Körper zeigt mit dem isomeren, von WIDMANN (**94**. I. 34) aus α-Phenylglycinylphenylhydrazid und Ameisens. erhaltenen Triazin, F. 173—174° (VI.), grofse Ähnlichkeit. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1223—30. 27/5. [16/5.] Berlin. I. Univ.-Labor.) MEYER.

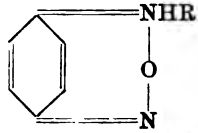
Arnold Reissert, *Zur Reaktion zwischen Phenylhydrazin und Chloressigäther.* Verfasser hat früher (**91**. II. 59) mit KAYSER die Einw. von Phenylhydrazin auf Chloressigäther studiert und das erhaltene Prod. als as-Phenylhydrazidoessigs. angesprochen. Der damals erhaltene Ester erwies sich jedoch nunmehr bei einer Neudarstellung als Phenylhydrazinglyoxylsäureester und die daraus dargestellte S. als die zuerst von ELBERS gewonnene symmetrische Phenylhydrazidoessigsäure (vergl. HARRIES, vorstehendes Referat). Zur Darstellung werden 24 g Chloressigäther mit 42 g Phenylhydrazin u. 100 ccm A. am Rückflufskühler gekocht. Dem angesäuerten Reaktionsprod. wird mit Ä. der *Phenylhydrazinglyoxylsäureäther*, $C_6H_5.NH.N:CH.COOC_2H_5$, F. 129°, entzogen; derselbe bietet bei der Verseifung mit Natronlauge die freie *Phenylhydrazinglyoxylsäure*, $C_6H_5.NH.N:CH.COOH$, F. 138°. Der Rückstand von der Ätherausschüttelung scheidet mit Soda den symm. Phenylhydrazidoessigester ab. Derselbe läfst sich jedoch auf diese Weise nicht rein gewinnen; man isoliert vielmehr besser die freie S. aus dem ursprünglichen Reaktionsprod. aus Phenylhydrazin und Chloressigäther auf hier nicht näher anzugebende Weise, ohne vorher den Phenylhydrazinglyoxylsäureester zu entfernen. Die *s-Phenylhydrazidoessigsäure*, $C_6H_5.NH.NH.CH_2.COOH$, F. 157°, ist identisch mit der von ELBERS durch Reduktion des Phenylhydrazons der Glyoxylsäure gewonnenen S. Der reine *Phenylhydrazidoessigsäureäthylester*, $C_6H_5.NH.NH.CH_2.COOC_2H_5$, wird durch Esterifizieren der S. mit A. und HCl in der Form des Chlorhydrates — weifse Nadeln aus A. — gewonnen, F. 190—191°. Der freie Ester bildet ein Öl, welches in einer kräftig wirkenden Kältemischung erstarrt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1230—34. 27/5. [16/5.] Berlin. I. Univ.-Lab.) MEYER.

Otto Fischer, *Beiträge zur Kenntnis der aromatischen Nitrosobasen.* Nachdem die Unterss. des Vfs. und E. HEPP über die Nitrosobasen primärer und sekundärer aromatischer Amine einen gewissen Abschlufs gefunden haben, lassen sich die Momente für die Beurteilung der chemischen Konstitution der Nitrosobasen zusammenfassen. Man kennt jetzt drei Klassen aromatischer Nitrosobasen, und zwar primäre (I.), sekundäre (II.) und tertiäre (III.).

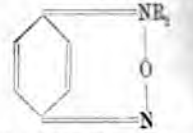
Diese Nitrosobasen erscheinen hierbei als Chinonimidabkömmlinge, und ist den Formeln die Diketonformel des Chinons zu Grunde gelegt. Diese Formeln entsprechen dem Verhalten der drei Typen und lassen namentlich den Zusammenhang derselben deutlich erkennen.

I. 

Nitrosoanilin.

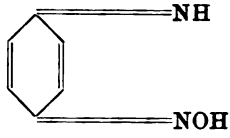
II. 

Sekundäre Nitrosobase.

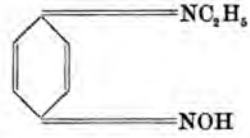
III. 

Tertiäre Nitrosobase.

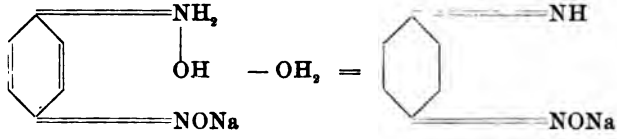
V. v. RICHTER setzte in seinem Lehrbuche neben die Formeln für Nitrosoanilin und Nitrosoäthylanilin die tautomeren Formeln:



und

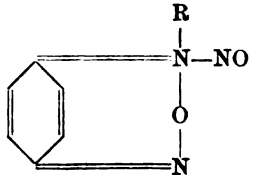


welche nach J. L. BRIDGE (93. II. 970) höchst wahrscheinlich sein sollen. Falls in den Metallverbb. vieler primärer und sekundärer Nitrosobasen auch das Metall sich am Sauerstoff und nicht am Stickstoff befindet, so läfst sich aus diesen Verbb. ebensowenig ein Rückschluſs auf die Konstitution der freien Basen ziehen, wie aus den Metallverbb. des Acetessigesters auf die Konstitution des letzteren. Metallisches Natrium bildet in äth. oder benzol. Lsg. weder mit Nitrosoanilin, noch mit Nitrosomonoäthylanilin eine Natriumverb., während mit Natronlauge oder Kalilauge um so leichter Metallverbb. erhalten werden. Es findet hierbei wohl zunächst Addition an die Moleküle der Nitrosobasen und dann Wasserabspaltung statt:

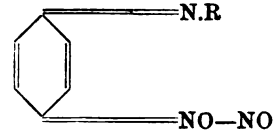


Gegen die Auffassung von RICHTER und BRIDGE sprechen weitere chemische Rkk. Das Nitrosoanilin giebt mit salpetriger S. kein Nitrosoamin, sondern Diazo-p-phenylendiamin. Mit Aldehyden giebt Nitrosoanilin, entsprechend dem primären Charakter, aus je einem Mol. der Komponenten wohlcharakterisierte Benzylidenverbb., welche beim Kochen mit Mineralsäuren den betreffenden Aldehyd wieder abspalten.

Nitrosomethyl- oder -äthylanilin zeigen den Charakter von sekundären Basen. Durch Umlagerung von Nitrosoaminen mittels HCl erhaltene Nitrosobasen geben mit salpetriger S. gelbgefärbte Nitrosamine, welche die LIEBERMANN'sche Rk. zeigen. Letztere entspricht beiden Formeln:



und



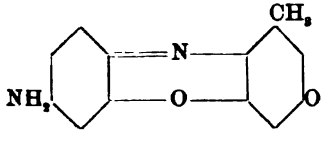
und zeigte der Vers., daſs die Nitrosogruppe sich am Stickstoff befindet, da sie bei vorsichtiger Reduktion mit demselben zusammenbleibt.

Gegen die Bemerkung von BRIDGE, daſs die Umwandlung von aromatischen Nitrosaminen in p-Nitrosokörper nicht als eine molekulare Umlagerung zu betrachten

ist, weist Vf. u. a. auf die Analogie der Umwandlung von Diazoamidobenzol in p-Amidoazobenzol hin. Die intermediäre Bildung von Nitrosylchlorid bei dieser Umwandlung nahmen Vf. und HEPP schon früher als wahrscheinlich an, und wurde bei diesen Rkk. stets Äthylnitrit nachgewiesen, welches offenbar durch Einw. von Nitrosylchlorid auf den Alkohol entsteht. Das Auftreten von Nitrosylchlorid beim Einleiten von trockenem HCl (gelindes Erwärmen) in die äther. Lsg. eines Nitrosamins mit besetzter Parastellung (Methyl-p-toluidinnitrosamin) macht auch die intermediäre Bildung von Nitrosylchlorid bei der Bildung der sekundären p-Nitrosobasen sehr wahrscheinlich. Ob sich dieses Chlorid, wie BRIDGE meint, vorzugsweise an eine der drei im Methylanilin befindlichen doppelten Bindungen addiert, ist durch nichts bewiesen. Es zwingen die bisherigen Unterss. der Nitrosobasen demnach keineswegs zu einer solchen von RICHTER angenommenen Tautomerie, Vf. will jedoch die Ansicht nicht aussprechen, als ob dieselben nicht im tautomeren Sinne reagieren könnten. Viel plausibler wäre die Annahme einer Tautomerie bei Nitrosophenol, Nitrosoanilin etc., deren alte Formeln (wahre Nitrosokörper) z. B. die Oxydation des Nitrosophenols zu p-Nitrophenol und des Nitrosoanilins zu p-Nitranilin einfacher als die neuen Formeln erklären.

I. Über p-Nitrosoanilin (**E. Schäffer**). Zur Darst. dieses Körpers erhitzt man das Gemisch von Nitrosophenol, Ammoniumacetat u. Salmiak länger (ca. $^3/_4$ Stde.) als früher (**87.** 1351) angegeben. Salze des *Nitrosoanilins:* 1. HCl-Salz, tiefdunkelbraune Krystalle aus A. — 2. *Sulfat*, $(C_6H_6N_2O)_2H_2SO_4$, gelblich-weiße Prismen aus A.-Ä. — 3. *Oxalat*, $(C_6H_6N_2O)_2.C_2H_2O_4$, grünliche Kryställchen aus A. — 4. *Pikrat*, $C_6H_6N_2O.C_6H_2(NO_2)_3OH$, bräunliche Krystallmasse aus A. mittels Ä. — 5. *Dibenzoylverbindung*, $C_6H_4N_2O(CO.C_6H_5)_2$ (F. 142°, dunkelbraune Blättchen oder Nadeln aus h. A.). — 6. *o-Oxybenzylidenverbindung*, $C_{13}H_{10}N_2O_2$ (F. 245°; erweicht bei 235°, brauner, krystallinischer Nd. mit schwach grünlichem Schimmer, swl. in Bzl. etc.).

Mittels $KMnO_4$ wird salzsaures Nitrosoanilin in wässeriger Lsg. zu p-Nitranilin, $C_6H_6N_2O_2$ (F. 147°, gelbe Nadeln aus verd. A.), oxydiert. Bei der Reduktion liefert Nitrosoanilin sowohl in saurer, als in neutraler (Zn-Staub und W.), als in schwach alk. Lsg. (Natriumamalgam) p-Phenylendiamin. Salpetrige S. führt Nitrosoanilin zunächst in Diazoanilin (p-Amidodiazobenzol, P. GRIESS), dann in Bisdiazobenzol über. Bei Kondensationsvorgängen (Bildung von Safraninen etc.) verhält sich Nitrosoanilin dem Chinondichlordiimid analog. Mit Resorcin entsteht wenig Farbstoff, mit Orcin dagegen reichlicher, und zwar bildet sich Orcirufamin:

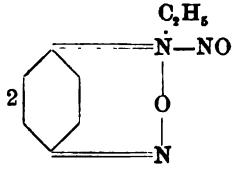


mit denselben Farben- und Fluoreszenzerscheinungen wie bei der aus dem Chinondichlordiimid gewonnenen Substanz.

II. Über p-Nitrosoäthylanilin (**H. Apitsch**). Die Base wurde nach dem Verf. von Vf. und E. HEPP dargestellt. Derivate derselben: 1. *Pikrat* (F. 131°, dunkelgelbe Nadeln aus W.). — 2. *Saures Oxalat* (F. 124° unter Bräunung; hellgrün). — 3. *Silberverbindung*, $3C_8H_{10}N_2O.AgNO_3$ (F. 121° unter Zers.; dunkelgrüne, metallglänzende Kryställchen aus verd. h. A.). — 4. *Merkurichloridverbindung* (F. 142° unter Zers.; rotbraune Nadelbüschel aus h. W.; in A. grün l.). — 5. *p-Nitrosoäthylanilinnitrosamin* (IV.) (F. 81—82°, hellgrüne Spieße aus A. mittels W.), erhalten mittels $NaNO_2$-Lsg.; hält die Nitrosogruppe ziemlich fest; giebt bei vorsichtiger Reduktion das Dinitrosamin des Dimonoäthylamidoazoxybenzols (V.), $C_{16}H_{18}N_6O_3$ (F. 171°, gelbe Nadeln aus h. A.), bei energischer Reduktion Äthyl-p-phenylendiamin.

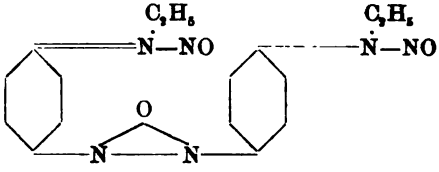
Beim Versetzen der äther. Lsg. des Nitrosamins aus α-Methylnaphtylamin mit alkoh. Salzsäure tritt Umlagerung in das *α-Nitroso-α-methylnaphtylamin* (VI.), $C_{11}H_{10}N_2O$ (F. 157° unter Zers.; goldkäferfarbige Krystalle aus Bzl.; zll. in Bzl., Ä.,

IV.



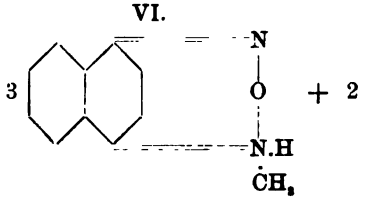
+ H_2 = H_2O +

V.



A.) ein. Letzteres giebt die Indazinrk., wobei *symmetrisches Anilido-N-methylrosindulin* (VII.), $C_{39}H_{33}N_4$ (F. 225° unter Zers.; goldgrüne Kryställchen aus Bzl.; Lsg. in konzentrierter H_2SO_4 tiefgrün, beim Verdünnen mit Wasser blau) nach folgender Gleichung entsteht:

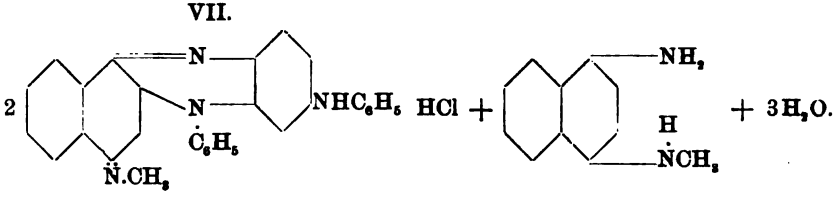
VI.



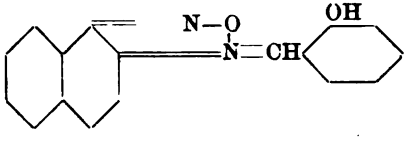
Diphenyl-m-phenylendiamin

=

VII.



III. Salicylaldehyd u. α-Nitroso-β-naphtylamin (**H. Apitsch**). Nitroso-β-naphtylamin reagiert wie das Nitrosanilin mit Aldehyden, besonders leicht mit Salicylaldehyd, mit welchem es den Körper, $C_{17}H_{12}N_2O_2$ (F. 270°, grüne Blättchen aus Bzl.-A.), von der Konstitution;



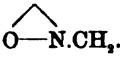
liefert.

IV. Über p-Nitrosoäthyl-o-toluidin u. Nitrosobasen des alkylierten m-Phenylendiamins (**Emil Diepolder**). p-Nitrosoäthyl-o-toluidin giebt mit Hydroxylaminhydrochlorat in alkoh. Lsg. schon bei gewöhnlicher Temperatur, Toluchinondioxim, $C_7H_8N_2O_2$ (gelblichweiße, warzenförmige Krystalle). Durch Reduktion geht Nitrosoäthyl-o-toluidin in Monoäthyl-o-p-toluylendiamin über. Derivate der letzteren Base: 1. o-Nitrobenzylidenäthyl-o-p-toluylendiamin, $C_{16}H_{17}N_3O_2$ (F. 80°, rotbraune, glänzende Blättchen aus absol. A.), mittels o-Nitrobenzaldehyd. — 2. m-Nitrobenzylidenäthyl-o-p-toluylendiamin, $C_{16}H_{17}N_3O_2$ (F. 118°, gelbe Nadeln aus A.). — 3. p-Nitrobenzylidenäthyl-o-p-toluylendiamin (F. 143°, rote Nadeln aus A.). — 4. *o-Oxybenzylidenäthyl-o-p-toluylendiamin*, $C_{16}H_{18}N_2O$ (F. 62°, gelbe Prismenwarzen aus Lg.). — 5. *Sulfoharnstoff*, $C_{19}H_{26}N_4S$ (F. 163°, weiße Nadeln aus verd. A.), mittels überschüssiger CS_2 u. etwas A. — 6. *Benzoyläthyl-o-p-toluylendiamin*, $C_{16}H_{18}N_2O$ (F. 174°, fast weiße Nadeln aus h. Bzl. mittels Lg.). Bei der Einw. von salpetriger S. auf Trimethyl-m-phenylendiamin wurden vier Körper isoliert, nämlich: 1. das *Nitrosamin*

des *Trimethyl-m-phenylendiamins*, $C_9H_{12}N_2O$ (hellgelbes Öl). — 2. p-Nitrosotrimethyl-m-phenylendiamin, $C_9H_{12}N_2O$ (F. 143°, rote Nädelchen aus Ä., Lg.; Lsg. in A. rotgelb mit grünlichem Stich; in A., Lg. grünl.). — 3. p-Nitrosodimethyl-m-phenylendiamin, $C_8H_{11}N_3O$ (F. 171°, stahlblaue Krystalle aus Ä.; Lsg. in Ä., Bzl. grün; in A. rotgelb). — 4. Dinitrosamin des Dimethyl-m-phenylendiamins, $C_8H_{10}N_4O_2$ (F. 109 bis 110°, weiſse Blättchen aus A.).

V. Über p-Nitrosodiphenyl-m-phenylendiamin (**M. Gmelin**). Dieser Körper (F. 153°) ist gegen Basen u. SS. viel beständiger, als z. B. Nitrosodiphenylamin. Mit Phenylhydrazinchlorhydrat giebt derselbe ein sauerstofffreies Prod., $C_{24}H_{21}N_4$ (F. 160°, schwach rosafarbene, zarte Krystalle aus A.). Durch Reduktion entsteht aus dem Nitrosokörper *1-Amido-2,4-diphenyl-m-phenylendiamin* (F. 107°, gelbliche, strahlig-krystallin. M. aus Ä.), von welcher folgende Derivate dargestellt wurden: 1. *Formylverb.*, $C_{20}H_{15}N_3O$ (F. 124°, farblose Nadeln aus h. verd. A.), mittels konz. Ameisens. (Kochen). — 2. *Acetylanhydroverb.*, $C_{22}H_{19}N_3O$ (F. 165°, farblose, krystallin. Körner aus h. verd. A.), mittels Essigsäureanhydrid. — 3. *Anilido-N-phenyl-o-oxybenzenylphenylendiamin*, $C_{25}H_{19}N_3O$ (F. 190°, schwach gelbe Nadeln aus absol. A. u. etwas Bzl.), mittels Salicylaldehyd, wobei sich zunächst eine Benzylidenverb. (dunkelgelbe Prismen) bildet.

VI. Über p-Nitrosophenyl-α-naphtylamin (**W. Hofmann**). Derivate: 1. *p-Nitrosophenyl-α-acetylnaphtylamin*, $C_{18}H_{14}N_2O_2$ (F. 81°, glänzende, rötlichgelbe Blättchen aus Holzgeist), mittels Essigsäureanhydrid. — 2. *p-Amidophenyl-α-naphtylamin* (F. 148°, weiſse, silberglänzende Blättchen aus Bzl.), durch Reduktion mittels Eg. u. Zinkstaub, liefert folgende Derivate: a. *Monoacetylverb.*, $C_{18}H_{14}N_2O$ (F. 192°, weiſse Blättchen, ll. in A.; Lsgg. blau fluoreszierend), mittels Essigsäureanhydrid. — b. *Benzylidenverb.*, $C_{10}H_6(N{=}CHC_6H_5)(NHC_6H_5)$ (F. 109°, grünlichgelbe Krystalle aus absol. A.). — c. *o-Oxybenzylidenverb.*, $C_{23}H_{18}N_2O$ (F. 135°, rote Nadeln aus A.), mittels Salicylaldehyd. — d. *Sulfoharnstoff*, $C_{33}H_{26}N_4S$ (F. 196°, weiſse Krystalle aus A.), mittels alkoh. Lsg. von CS_2. — e. *α-Naphtochinonphenyldiimid*, $C_{16}H_{12}N_2$ (F. 128 bis 129°, gelbrote Krystalle; ll. in Ä. etc.), durch Schütteln der Benzollsg. mit gelbem Quecksilberoxyd. (LIEBIG's Ann. **286**. 145—86. 28/5. [20/3.] Erlangen. Chem. Univ.-Laboratorium.) WACHTER.

A. Werner u. **H. Buss**, *Beobachtungen über Benzyläther von Oximen*. Sowohl bei der Behandlung des α-Benzyläthers, des Benzaldoxims mit konz. HCl auf dem Wasserbade, als auch bei der Einw. von konz. HCl und konz. alkoh. HCl auf Antibenzaldoximbenzyläther entstehen nur geringe Mengen von α-Benzylhydroxylamin, neben denselben aber eine Verb. $C_{14}H_{13}NO$, F. 29°, feine Nadeln aus A., welche sich nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung als *Benzyl-O-äther des Benzaldoxims* erweist. Ob dieses Isomere $C_6H_5CH:N.O.CH_2.C_6H_5$ der Syn- oder Antireihe angehört, können Vff. noch nicht entscheiden. — Durch Behandlung von Acetoxim in absol. A. mit Natriumalkoholat und Benzylchlorid auf dem Wasserbade entsteht der von BECKMANN bereits auf anderem Wege gewonnene *Acetoxim-N-benzyläther*, F. 120°,  (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1278—80. 1/6. [9/5.] Zürich.) FROMM.

Emil Fromm und **Ernst Junius**, *Über Phenylmethyldithiobiuret (α-Phenylmethyldithiobiuramin) und Phenylmethylthiuret*. Nach den früher (**93**. I. 1015) am Phenyldithiobiuret gemachten Studien konte es scheinen, daſs dieser Verb. in keinem Falle die Biuretkonstitution I, sondern stets die tautomere Form II, welche zwei Sulfhydrylgruppen enthält, zukommen müsse.

Am Phenylmethyldithiobiuret, welches ein vertretbares Wasserstoffatom weniger enthält, mufste sich entscheiden lassen, ob den Dithiobiureten in der That die normale oder die tautomere oder beide Formen zuzuschreiben sind, und da, wie diese und die folgende Arbeit zeigen, auch bei dem Phenylmethyldithiobiuret alle Rkk. ebenso eintreten, wie bei der nicht methylierten Verb., so ist wenigstens für ein

I. $C_6H_5NH.\overset{\cdot\cdot}{C}(S).NH.\overset{\cdot\cdot}{C}(S).NH_2$ II. $C_6H_5N:\dot{C}(SH).NH.\dot{C}(SH):NH.$

Wasserstoffatom mit Sicherheit erwiesen, dafs es sich bei verschiedenen Rkk. in verschiedener Stellung befunden hat, also gewandert ist. Monomethylanilin u. Persulfocyansäure vereinigen sich unter Abspaltung von Schwefel bei 110° zu *Phenylmethyldithiobiuret*, F. 156°, unl. in W. u. verd. SS., ll. in sd. A., Eg., Ä., Chlf. u. Alkalien, aus deren Leg. es durch SS. unverändert wieder gefällt werden kann. Das Phenylmethyldithiobiuret enthält die Methylgruppe noch in der Nachbarschaft des Phenylrestes $\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}>N.CS.NH.CS.NH_2$, da aus demselben und allen seinen Derivaten Methylanilin abgespalten werden kann. Durch Oxydationsmittel (Jod, Brom, Eisenchlorid) wird das Phenylmethyldithiobiuret in die Salze einer neuen Thiuretbase übergeführt. Eine Bestimmung der zu dieser Oxydation notwendigen Menge Jod ergiebt, dafs die Rk. nach der folgenden Gleichung verläuft:

$$\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}>\overset{SH\ SH}{N.\dot{C}:N.\dot{C}:NH} + 2J = 2HJ + \begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}>\overset{S—S}{N.\dot{C}:N.\dot{C}:NH}.$$

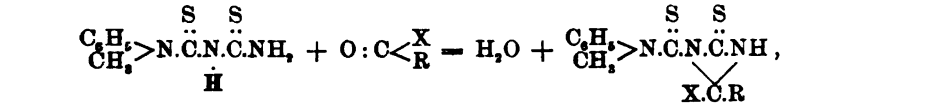
Demnach hat das Phenylmethyldithiobiuret bei diesem Vorgang mit zwei Sulfhydrylgruppen reagiert, gleichviel, ob die in der obigen Gleichung gegebene Thiuretformel als richtig anzusehen oder ob dieselbe zu verdoppeln ist. Die Notwendigkeit einer Verdoppelung der Formel ist nach Analogie mit dem Thiuret des Phenyldithiobiurets sehr unwahrscheinlich. *Das Phenylmethylthiuret* selbst ist eine schwache, sehr unbeständige Base, sein Jodhydrat, F. 193°, entsteht bei der Oxydation mit Jod, sein Bromhydrat, F. 220°, bei der Oxydation mit Brom, sein Chlorhydrat, F. 232°, bei der Oxydation mit sd. Eisenchloridlsg. Alle diese Salze sind wl. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1096—1101.)

Emil Fromm und **Ernst Junius**, *Kondensation des Phenylmethyldithiobiurets mit Aldehyden und Ketonen.* Die Kondensationen des Phenylmethyldithiobiurets mit Aldehyden und Ketonen verlaufen durchaus denen des Phenyldithiobiurets (**93**. I. 1015) analog. Hieraus geht hervor, dafs von den drei Formeln, welche von Fromm (l. c.) für solche Kondensationsprodd. als möglich aufgestellt worden sind, die Formel I auszuschliefsen ist:

I. $C_6H_5N.\overset{SH\ SH}{\dot{C}:N.\dot{C}:N}$ (X.C.R) II. $C_6H_5N:\overset{SH\ SH}{\dot{C}.N.\dot{C}:N}$ (X.C.R) III. $C_6H_5N:\overset{SH\ SH}{\dot{C}.N:\dot{C}.N:C}<\begin{matrix}X\\R\end{matrix}$;

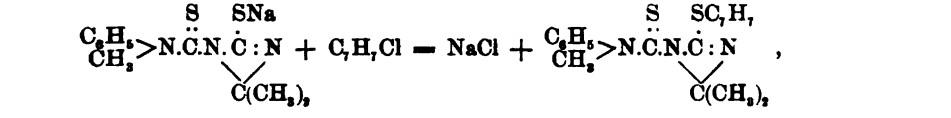
denn das Phenylmethyldithiobiuret enthält neben dem Phenylrest kein Wasserstoffatom mehr, welches bei dieser Kondensation austreten könnte. Zwischen den anderen zwei Formeln läfst sich zur Zeit noch nicht entscheiden, übrigens führen beide bei den theoretischen Beobachtungen, denen diese Arbeit dient, zu den gleichen Resultaten. Unter dem Einfluſs eines starken Stromes gasförmiger HCl vereinigt sich

das Phenylmethyldithiobiuret unter Austritt von W. mit Aceton zu *α-Phenylmethyldithio-c-methylketuret* (*a-Phenylmethyl-b,c-[2,2-propan]-dithiobiurimin*), F. 152°, mit Benzaldehyd zu *α-Phenylmethyldithio-c-phenylalduret* (*a-Phenylmethyl-b,c-[1,1-benzenmethan-]dithiobiurimin*), F. 168°, und mit Acetaldehyd zu *α-Phenylmethyldithio-c-methylalduret* (*a-Phenylmethyl-b,c-[1,1-äthan]-dithiobiurimin*), F. 168°. Diese Rkk. verlaufen nach der allgemeinen Gleichung:

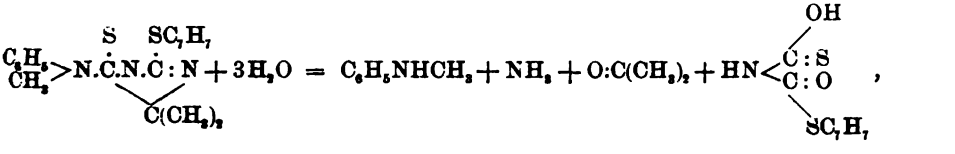


während die in der vorhergehenden Arbeit beschriebene Oxydation nach der Gleichung:

verläuft. Nach dieser Auffassung ist zweifellos das durch den Druck hervorgehobene Wasserstoffatom gewandert; es hat sich bei der Kondensation am Stickstoff und bei der Oxydation am Schwefel befunden. Wenn man die oben gegebene Formel III. für die Kondensationsprodd. zu Grunde legt, kommt man zu gleicher Auffassung, nur ist es in diesem Falle ein anderes Wasserstoffatom, welches die Wanderung durchgemacht hat. Daſs übrigens die Kondensationen derart verlaufen, daſs sich der Keton-, bezw. Aldehydrest an den Stickstoff kettet, ist schon früher (l. c.) am Phenyldithiobiuret erwiesen worden. Diese Kondensationsprodd. mit Aldehyden und Ketonen enthalten in ihrem Molekül noch ein durch Metall oder Alkyl vertretbares Wasserstoffatom. In der That werden auch die Kondensationsprodd. mit Aceton u. Benzaldehyd durch Behandlung mit Alkali u. Benzylchlorid am Schwefel benzyliert:



so entstehen *α-Phenylmethyldithiomonobenzyldi-c-methylketuret*, F. 85°, und *α-Phenylmethyldithiobenzyl-c-phenylalduret*, F. 127°, beides in Alkali unl. Prodd., welche den Charakter schwacher Basen haben u. daher leicht zersetzliche salzsaure Salze bilden. Bei dem Vers., das Kondensationsprod. mit Acetaldehyd, das obengenannte Phenylmethyldithio-c-methylalduret zu benzylieren, zerfällt dieses Prod. in einer später zu beschreibenden Weise. — Kocht man das Phenylmethyldithiomonobenzyldi-c-methylketuret mit konz. HCl, so wird es zu einem Teil im Sinne der folgenden Gleichung zersetzt:



d. h. es zerfällt in Methylanilin, NH_3, Aceton und eine Estersäure, welche als solche nicht isoliert wurde und auch wohl der Beobachtung entgangen wäre, wenn nicht ein anderer Theil der Substanz völlig unter Bildung von Methylanilin, NH_3, CO_2, Aceton, H_2S und Benzylmerkaptan zerfiele. Das Benzylmerkaptan vereinigt sich nämlich unter dem Einfluſs der HCl mit der Esters. unter weiterer Veresterung:

und bildet dabei den *Imidodicarbonsäuretrithiodibenzylester*, F. 144—145°, dessen Konstitution durch seine Spaltung in das bereits bekannte Monothiobiuret, $NH<\begin{matrix}CSNH_2\\CONH_2\end{matrix}$, und Benzylmerkaptan mit Hilfe von NH_3 erwiesen wird. Aus technischen Gründen gelingt es nicht, durch Zusatz von Benzylmerkaptan die Ausbeute an diesem Imidodicarbonsäureester zu erhöhen. Daſs indessen die Ggw. von Benzylmerkaptan es ist, welche die Bildung des Imidodicarbonsäureesters veranlaſst, kann durch die Spaltung des Phenylmethyldithiomonobenzylphenylaldurets gezeigt werden. Hier tritt unter den Spaltungsprodd. statt des Acetons Benzaldehyd auf, welcher, wie E. BAUMANN gezeigt hat, viel energischer mit Merkaptan unter dem Einfluſs von HCl reagiert, als die Ketone. Demnach nimmt der Benzaldehyd alles bei der Rk. auftretende Benzylmerkaptan in Anspruch:

$$C_6H_5CHO + 2HSC_7H_7 = H_2O + C_6H_5CH(SC_7H_7)_2$$

und bildet damit das *Benzylmerkaptal des Benzaldehyds*, F. 64°, dessen Oxydationsprod., das Benzylidendibenzylsulfon, bei 213° schm., wie LAVES bereits angegeben hat. In Ermangelung von Benzylmerkaptan aber zerfällt alle etwa intermediär gebildete Esters. völlig, und es findet sich im Reaktionsprod. auch nicht die Spur an Imidodicarbonsäureester. Erst wenn man bei dieser Spaltung so viel Benzylmerkaptan zusetzt, daſs nicht nur aller auftretende Benzaldehyd in Merkaptal verwandelt werden kann, sondern auch noch 1 Mol. Merkaptan zur weiteren Veresterung der Estersäure übrig bleibt, gelingt es, neben dem Benzylmerkaptal des Benzaldehyds, F. 67°, auch hier den Imidodicarbonsäuretrithiodibenzylester, F. 144—145°, nachzuweisen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1102—13. 27/5. [13/4.] Freiburg i/B. Chem. Univ.-Lab. Abh. der med. Fak. [Prof. Dr. E. BAUMANN].) FROMM.

Emil Fromm, *Benzylchlorid als Entschwefelungsmittel. Über einige Abkömmlinge des Cyanamids.* Phenyldithiobiuret reagiert in alkal.-alkoh. Lsg. mit Benzylchlorid im Sinne der folgenden Gleichungen:

I.

$$C_6H_5N:\overset{SNa}{\dot{C}}.NH.\overset{S}{\ddot{C}}.NH_2 + C_7H_7Cl = C_6H_5N:\overset{SC_7H_7}{\dot{C}}.NH.\overset{S}{\ddot{C}}.NH_2 + NaCl.$$

Nach dieser Gleichung ist die tautomere Form dieser Verb. an einem Schwefelatom benzyliert worden:

II.

$$C_6H_5N:\overset{SC_7H_7}{\dot{C}}.NH.\overset{S}{\ddot{C}}.NH_2 + 2NaOH + 2C_7H_7Cl =$$

$$C_6H_5N:\overset{SC_7H_7}{\dot{C}}.NH.C\vdots N + 2NaCl + 2H_2O + (C_7H_7)_2S.$$

Durch 2 Mol. Natronlauge wird der benzylierten Verb. H_2S entzogen und Na_2S gebildet, das letztere setzt sich mit 2 Mol. Benzylchlorid in Kochsalz u. unl. Benzylsulfid um. Verwendet man 1 Mol. Phenyldithiobiuret, 3 Mol. Benzylchlorid und 4 Mol. NaOH, so scheiden sich aus der Lsg. NaCl und Benzylsulfid aus, und in der alk. Lsg. bleibt die neue Verb. Durch Ansäuern der Lösung wird dieselbe niedergeschlagen, sie ist *Phenyl-ψ-benzylsulfoharnstoffcyanid*, F. 190°, denn sie wird durch kochende HCl nach der folgenden Gleichung:

$$C_6H_5N:\overset{SC_7H_7}{\dot{C}}.NH.C\vdots N + 2H_2O = C_6H_5NH_2 + O\overset{SC_7H_7}{\dot{C}}.NH.CO.NH_2$$

in Anilin und *Allophansäurethiobenzylester*, F. 179—180°, zerlegt, welch' letzterer durch NH_3 in Benzylmerkaptan und Biuret gespalten wird. Wie bei dieser Rk. wirkt das Benzylchlorid auch bei anderen Vorgängen entschwefelnd. So wird Phenylsulfoharnstoff durch 2NaOH und 2 Mol. Benzylchlorid unter Abscheidung von NaCl und Benzylsulfid in Phenylcyanamid verwandelt. Das Phenylcyanamid wurde, um es in eine zur Analyse gut verwendbare Form zu bringen, durch Benzoylchlorid und NaOH in *Benzoylphenylcyanamid*, $C_6H_5N(CO.C_6H_5)CN$, F. 118°, übergeführt. Analog wird auch der Diphenylsulfoharnstoff entschwefelt. Das hierbei entstehende Prod., das Carbodiphenylimid, ist aber alkaliunl., schwer zu isolieren u. nimmt bei längerer Berührung mit der alk. Fl. W. auf, so daſs als Entschwefelungsprod. hier Diphenylharnstoff isoliert wurde. Eine ähnliche Entschwefelung geht vor sich bei dem Vers. das Kondensationsprod. von Acetaldehyd mit Phenylmethyldithiobiuret, das Phenylmethyldithio-c-methylalduret (vgl. vorst. Ref.) mit Benzylchlorid u. Alkali zu benzylieren. Dieses Prod. wird nämlich ungleich seinen Homologen bei der Einwirkung von NaOH gespalten:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N.\overset{\overset{S}{\cdot\cdot}}{C}.N.\overset{\overset{S}{\cdot\cdot}}{C}.NH + H_2O = \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N.\overset{\overset{S}{\cdot\cdot}}{C}.NH.\overset{\overset{S}{\cdot\cdot}}{C}.NH_2 + H_3C.COH$$

$$H.C.CH_3$$

und das dabei zurückgebildete Phenylmethyldithiobiuret entschwefelt:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N.\overset{\overset{S}{\cdot\cdot}}{C}.NH\,.\,\overset{\overset{S}{\cdot\cdot}}{C}.N\,H_2 + 2KOH + 2C_7H_7Cl =$$

$$2KCl + (C_7H_7)_2S + \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N.\overset{\overset{S}{\cdot\cdot}}{C}.NH.C\,\vdots\,N.$$

Hierbei entsteht KCl, Benzylsulfid u. *Phenylmethylsulfoharnstoffcyanid*, F. 210°, welches merkwürdigerweise nicht weiter benzyliert wird. Bei allen diesen Rkk. scheint das Alkali die entschwefelnde Rolle zu spielen. Diese Rk. ist aber umkehrbar, da aus den alkal. Lsgg. die geschwefelten Prodd. gröſstenteils wieder durch SS. gefällt werden können. Soll die Entschwefelung daher eine endgültige sein, so muſs der Schwefel dem Alkali entzogen u. unl. niedergeschlagen werden, was sehr passend und bei niedriger Temperatur durch Benzylchlorid geschehen kann. Man arbeitet dabei am besten in Verhältnissen, die der Gleichung:

$$KSK + 2C_7H_7Cl = 2KCl + C_7H_7SC_7H_7$$

entsprechen, da das hierbei entstehende Benzylsulfid wl. ist und gut krystallisiert. Bei diesen Rkk. scheint der Benzylrest eine gewisse Neigung zum Schwefel zu dokumentieren, wie sie sich ähnlich bei den Beobachtungen von O und G. Fischer (vgl. **95**. I. 1167) und von Dimroth und Thiele (**95**. I. 1168) gezeigt hat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1302—8. 10/6. [18/5.] Freiburg i. B. Chem. Lab. d. med. Fakultät. [Prof. Baumann.].) Fromm.

E. A. Sommer, *Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Styrol.* Das durch Einleiten von salpetriger S. in die ätherische Lsg. von Styrol entstehende α-Styrolnitrosit bildet durch längeres Kochen oder durch Destillation mit Wasserdampf eine isomere Verb., welche aus A. in langen Nadeln, F. 96°, krystallisiert und in A. u. Ä. sll. ist. — In den Mutterlaugen des Nitrosits befand sich noch eine in gelben Krystallen krystallisierende Verb., F. 232°, welche aus den Laugen durch Wasserdampfdestillation gewonnen werden konnte. Beim bloſsen Stehen der Mutterlaugen schieden sich gelbe Krystalle, F. 215°, und weiſse Krystalle, F. 105°, aus. — Bei der

Einw. von Kaliumnitritlsg. auf eine Lsg. von Styrol in Eg. (nach ANGELI) bildet sich ein Gemisch mehrerer Verbb. Neben α-Styrolnitrosit wurde ein zu Nadeln erstarrendes Öl, $C_8H_8N_2O_4$, F. 103,5°, wahrscheinlich ein Nitroprod. des Styrolperoxyds, ferner noch zwei andere Körper vom F. 123 u. 200° erhalten. — Bei der Darst. des Nitrosats nach WALLACH wurden weiße Krystalle, F. 130°, und ein gelbes Öl gewonnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1328—31. 10/6. [21/5.] Hamburg. Chem. Staats-Laboratorium.) HESSE.

Robert Otto und **K. Mühle**, *Notiz über die Darstellung des Äthylidendiphenylsulfons.* R. ESCALES u. E. BAUMANN haben das Phenylmerkaptal des Acetaldehyds mit Kaliumpermanganatlsg. unter Durchleiten von CO_2 zu Äthylidendiphenylsulfon oxydiert (vergl. Ber. **19**. 2814). Vff. finden es praktischer, den Thioäther in Eg. zu lösen und mit kleinen Portionen gepulverten Permanganats zu versetzen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1120—22. 27/5. [7/5.].) FROMM.

Otto Fischer, *Notiz über die Bildung von Akridin aus o-Nitrodiphenylmethan.* Die schon früher (**94**. II. 982) beobachtete Akridinbildung bei Einw. von Aluminiumchlorid auf o-Nitrobenzylchlorid tritt auch bei Behandlung von o-Nitrodiphenylmethan mit Eisen- oder Zinnchlorür auf. Das bei der Reduktion erhaltene Zinndoppelsalz zeigt in alkoh. Lsg. grünlichblaue Akridinfluoreszenz, beim Waschen desselben mit h. A. geht *Hydroakridin* in Lsg. Zuweilen ist das Zinndoppelsalz mit halb erstarrten Hydroakridinkrystallen ganz durchtränkt, die durch Kochen der wss. Zinnsalzlösung mit Tierkohle und Extrahieren der letzteren mit A. gewonnen werden können. Bei der Rk. entstehen ca. 5% Hydroakridin. — Vf. bemerkt noch, daß das von ihm u. SCHMIDT (**94**. II. 983) als flüssiges Öl erhaltene, früher schon von CASSIRER in festem Zustande gewonnene *o-Cyandiphenylmethan* schließlich bei starker Winterkälte auch fest geworden ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1335—37. 10/6. [28/5.] Erlangen. Chem. Univ.-Lab.) v. SODEN.

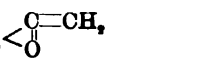
Otto Fischer, *Über p-Diamidobenzylsulfid.* Das seiner Zeit (**95**. I. 1167) durch Reduktion etc. von p-Nitrobenzylacetat gewonnene u. irrtümlich als p-Amidobenzylalkohol angesehene p-Diamidobenzylsulfid wurde auch (bearbeitet von H. MELKER) durch Einw. von Schwefelalkali auf p-Nitrobenzylchlorid dargestellt. Dasselbe Prod. erhält man mit alkoh. Schwefelammon. Es entsteht hierbei zunächst neben wenig Merkaptan *p-Dinitrobenzylsulfid*, F. 159°, welches weiter durch Aufschlämmen mit A. und Reduktion mit Zinnchlorid u. konz. HCl auf dem Wasserbade, bis Lsg. erfolgt, Verdampfen des A., Lösen des Rückstandes in h. W. und Entzinnen mit H_2S in p-Diamidobenzylsulfid, F. 105°, übergeführt wird. Die folgenden daraus erhaltenen Verbb. wurden mit den früheren, welche sich von dem aus p-Nitrobenzylacetat dargestellten p-Diamidobenzylsulfid ableiteten (**91**. I. 750), verglichen und ihre Identität überall nachgewiesen. — *Benzylidenverbindung*, F. 95°, *o-Oxybenzylidenverbindung* (aus Salicylaldehyd), goldgelbe Nadeln, F. 176—177°, *Benzylidenverbindung* aus *Zimmtaldehyd*, F. 158—159°. — p-Nitrobenzylidenverb. (aus 2 Mol. p-Nitrobenzaldehyd und 1 Mol. p-Diamidobenzylsulfid), gelbe Nadeln, F. 173°. — *Sulfoharnstoff* des *p-Diamidobenzylsulfids*, $S<\begin{matrix}CH_2.C_6H_4.NH\\CH_2.C_6H_4.NH\end{matrix}>CS$, gelbliches Krystallpulver, entstanden durch Kochen des Sulfids mit CS_2 in alkoh. Lsg., F. über 220°. — *Phtalid* des *p-Diamidobenzylsulfids*, $^1/_2$-stünd. Erhitzen von 1 Mol. Sulfid mit 2 Mol. Phtalsäureanhydrid auf 130—140°, große, gelbe Nadeln aus Eg., F. 225°. — *p-Dibenzylsulfidtetrazo-α-naphtol*, $S(CH_2C_6H_4N.NC_{10}H_6OH)_2$, dunkelrote Krystalle aus A. und Chlf. mit grünlichem Reflex, F. 198°, Lsg. in konz. H_2SO_4 violett. — *p-Dibenzylsulfidtetrazo-β-naphtol*, rote Blättchen, F. 237°, Lsg. in konz. H_2SO_4 kirschrot. — *p-Dibenzylsulfidtetrazoresorcin*, braunes, kryst. Pulver, F. 211°, Lsg. in konz. H_2SO_4 gelbbraun. — Aus p-Diamidobenzylsulfid entsteht bei energischer Reduktion mittels

Amylalkohol und Na p-Toluidin, bei Kondensationen mit Anilin, Toluidin etc. wird der S leicht eliminiert; so entsteht durch zweistündiges Erhitzen des Sulfids mit dem doppelten Gewicht Anilin und $ZnCl_2$ auf 150—160° p-Diamidodiphenylmethan. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1337—41. 10/6. [28/5.] Erlangen. Chem. Univ.-Lab.) v. SODEN.

M. Dennstedt und **C. Ahrens**, *Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Inden und Cumaron.* Beim Einleiten von salpetriger S. in eine stark abgekühlte ätherische Lsg. von Inden (Kondensationsprod. des Leuchtgases) scheidet sich unter Grünwerden des Ä. ein Krystallmehl aus, das *α-Indennitrosit*, $C_9H_8N_2O_3$, F. 107 bis 109°, unl. in gewöhnlichen Lösungsmitteln. Beim Kochen der Verb. mit absol. A. tritt allmähliche Lsg. ein, die braune Lsg. scheidet Krystalle aus, welche, aus Bzl. umkrystallisiert, mit F. 136—137° erhalten wurden. Diese Verb. ist das *β-Indennitrosit*, unl. in W. und PAe., ll. in A., Ä., h. Bzl. — Aus dem ätherischen Filtrat des *α*-Indennitrosits scheidet sich neben *α*-Nitrosit noch eine weiſse, kryst. Verb., F. 153°, aus. Aus dem Filtrat dieser Verb. wurde ein gelbes Öl erhalten, welches bei der Destillation mit Wasserdampf zuerst etwas Inden, dann eine in gelben Nadeln kryst. Verb., $C_9H_7NO_2$, F. 141°, liefert. Dieselbe greift die Schleimhäute stark an. — Das nach dem Verf. von WALLACH dargestellte *Indennitrosochlorid* ist ein weiſses Krystallpulver, welches mit Anilin u. Piperidin heftig reagiert.

Dem Inden analog verhält sich das auch in den Kondensationsprodd. des Leuchtgases aufgefundene *Cumaron*. Das *α-Cumaronnitrosit*, F. 114—116°, ist unl. in den meisten Lösungsmitteln. Aus dem Filtrat des Nitrosits wurden lange, gelbe Nadeln, F. 146—147°, erhalten. Bei Dest. der Laugen dieser Verb. mit Wasserdampf entsteht ein dem Prod. aus Inden ähnlicher Körper, F. 126° (zers.). — Durch diese Verss. ist die Analogie zwischen Inden und Cumaron bewiesen, welche von BAMBERGER noch nicht zugegeben wurde (**95**. I. 387). Diese Ähnlichkeit könnte durch die Formeln:

und



für Inden, resp. Cumaron ausgedrückt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1331—35. 10/6. [21/5.] Hamburg. Chem. Staatslabor.) HESSE.

Angelo Angeli, *Über die Verwandlung des Camphers in eine isomere ungesättigte Verbindung.* Die von Vf. und RIMINI beschriebene Verb. $C_{10}H_{16}N_2O_2$ aus Campheroxim und salpetriger S. zerfällt bei der Behandlung mit konz. H_2SO_4 wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{16}N_2O_2 = N_2O + C_{10}H_{16}O$$

unter Bildung eines Ketons, dessen Oxim, $C_{10}H_{17}NO$, bei 106° schm. u. dem Campheroxim isomer ist. Das neue Oxim liefert bei der Behandlung mit verd. H_2SO_4 das Keton, aus dem es entstanden ist, welches jedenfalls eine ungesättigte Verb. ist, da es Permanganat sofort entfärbt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1127. 27/5. [2/5.] Bologna.) FROMM.

A. Béhal, *Über die Derivate der Campholensäure.* Die von TIEMANN (**95**. I. 1170) veröffentlichten Unterss. über den Campher decken sich im allgemeinen mit denen des Vfs. Der von TIEMANN entdeckte *Isoamidocampher* war vom Vf. auch schon dargestellt, aber wegen der geringen Ausbeute nicht weiter beschrieben worden. Einige Punkte der Arbeit von TIEMANN stimmen mit den Unterss. des Vfs. nicht überein. Das Campheroxim reagiert nach TIEMANN nicht mit HCl, Vf. fand, daſs beim Erhitzen von Campheroxim mit konz. wss. HCl das Oxim sich löst, die Lsg. aber plötzlich unter Ausscheidung des Nitrils sich trübt. — Während nach TIEMANN die Campholens. auf Na nicht einwirkt, bildet sich nach Verss. des Vfs. (**95**. I. 50) aus der inaktiven Campholens. bei Ggw. geringer Mengen Na 90% Campholen. — Die vom Vf. aus der inaktiven Campholens. durch Einw. von HJ (**95**. I. 49) u. aus

dem aktiven Campholensäureamid, F. 130,5° (**95**. I. 1145), gewonnenen Laktone sind verschieden, während nach TIEMANN dieselben identisch sind.

Diese Verschiedenheit zwischen den Ergebnissen der Unters. des Vfs. und derjenigen TIEMANN's sind gering, den theoretischen Entwickelungen TIEMANN's kann Vf. nicht beipflichten. Die Camphers. ist nach TIEMANN eine zweibasische S. (vgl. **95**. I. 1172, Formel). Die Unterss. FRIEDEL's, nach welchen die Camphers. zwei Arten von Estern bildet, von denen der eine verseifbar, der andere schwer oder nicht verseifbar ist, sprechen dagegen. Nach GUERBET verwandelt Campholen sich in Trimethylhexahydropseudocumol, nach Unterss. des Vfs. bildet die Campholens. durch CO_2-Verlust 90% Campholen. Die von TIEMANN aufgestellte Formel für die Campholens. erklärt den glatten Übergang derselben in ein 1,3,4-Trimethylbenzolderivat nicht. — Nach TIEMANN geben die beiden Campholenss. dasselbe Lakton, aus den für die beiden SS. aufgestellten Formeln müßten aber durch Hydratation zwei verschiedene Laktone entstehen, die aktive S. müßte ein γ-Lakton, die inaktive S. ein δ-Lakton bilden. TIEMANN's eigene Angaben stehen also mit den Formeln im Widerspruch. — Vf. reklamiert für sich das Recht, seine Arbeit in der von ihm angedeuteten Richtung fortzusetzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1167 bis 1170. [27/5.*].) HESSE.

F. Stanley Kipping, *Derivate der π-Bromcamphersäure.* Die früher erwähnte sirupöse S., welche bei Behandlung von π-Bromcamphers. mit alkoh. Kalilauge entsteht, wurde in krystallisierter Form erhalten. Ihre Formel $C_{10}H_{16}O_6$ entspricht der Annahme, daß die S. eine *Hydroxycamphersäure* ist. Bei Erwärmung von π-Bromcamphers. mit wässeriger Kalilauge entsteht zuerst eine S., die wahrscheinlich mit der durch alkoh. Kalilauge entstandenen Hydroxycamphers. identisch ist. Bei längerer Einw. entsteht aus dieser eine S., $C_{10}H_{14}O_4$, die sich aus W. oder verd. A. in farnkrautähnlichen Formen, wahrscheinlich krystallwasserhaltig, abscheidet, aus einer Mischung von Chlf. und Bzl. aber in durchsichtigen, wasserfreien, bei 165° schm. Krystallen. Die S. ist anscheinend eine gesättigte Verb., da ihre Lsg. in Natriumcarbonat Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur nicht entfärbt. Geringe Mengen einer isomeren S. entstehen, wenn man π-Bromcamphers. mit Chinolin erhitzt; die S. krystallisiert aus W. und verd. A., worin sie ll. ist, in sternförmigen Gruppen oder sechsseitigen Tafeln, hat F. 226°, sublimiert unverändert, giebt beim Erwärmen mit Acetylchlorid kein Anhydrid, entfärbt in Sodalsg. Kaliumpermanganat auch nach kurzem Kochen nicht und ist demnach wahrscheinlich eine gesättigte Laktons. — Die S. vom F. 165° wird durch warme, sehr verd. HNO_3 leicht zu einer krystallinischen S. der Formel $C_{10}H_{14}O_6$ oxydiert, die in W. sll. ist und daraus in sechsseitigen, anscheinend Krystallw. enthaltenden Tafeln aus ätherhaltigem Chlf. in glänzenden, bei 195° schm. Prismen krystallisiert. Durch kurze Erwärmung mit Acetylchlorid wird die S. in eine Substanz verwandelt, die in schönen, sechsseitigen Prismen, F. 250°, krystallisiert, sich unter Aufbrausen in Natriumcarbonat löst und wahrscheinlich ein Anhydrid der Formel $C_{10}H_{12}O_5$ ist. — Die theoretischen Folgerungen aus diesen Versuchsergebnissen sollen an anderer Stelle erörtert werden. (Chem. News **71**. 256. 24/5.; London Chem. Soc. [2/5.*].) BODLÄNDER.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle. (33. Abhandlung.)* Durch Darst. und Unters. von additionellen Verbb. der O-haltigen Terpenderivate wird der Nachweis geliefert, daß diese, z. B. Carvon und Hydrocarvon, sich in ihren Eigenschaften ähnlich unterscheiden, wie die bindungsisomeren Terpene. Ferner sind auch bei einigen Ketonen ähnliche Bindungsverschiebungen erreicht worden, wie die Terpene sie bei der Einw. von SS. oder durch Hitze erleiden. — Die Isomerie der Oxime (**93**. II. 1056) kann in der Weise verlaufen, daß eine Verschiebung der Radikale eintritt, wie beim Carvoxim (**94**. II. 472) oder beim Menthon-

oxim (**94**. I. 1031). Es kann aber auch eine Verschiebung der Doppelbindung im Ringe stattfinden, es entsteht dann ein neues Keton. Diese Rk. ist in der folgenden Arbeit beschrieben.

I. Über Thujon (mitbearbeitet von **O. Scharfenberg**). *Vorkommen des Thujons.* Das Thujon ist neuerdings von SCHIMMEL & Co. im Öl von Artemisia Barrelieni nachgewiesen worden. — Vf. begründet, daſs trotz SEMMLER's gegenteiliger Ansicht die Thujone aus den verschiedenen Ölen (Salbei-, Rainfarn- und Thujaöl) identisch, u. daſs die beobachteten Unterschiede nur auf Verunreinigungen zurückzuführen sind. — *Über isomere Oxime aus Thujon.* 1. *Oxim* $C_{10}H_{16}NOH$, *F. 90°.* Das früher durch Einw. von PCl_5 erhaltene, isomere Oxim (**93**. II. 1060) krystallisiert in monoklinen Prismen, a : b : c = 1,285 : 1 : 1,377, ist nicht mit Wasserdampf flüchtig, wie das Isomere, schwach rechtsdrehend. Ein Nitril durch Einw. von P_2O_5 zu erhalten, ist noch nicht gelungen. Das früher erwähnte Chlorhydrat ist Carvakrylaminchlorhydrat. — 2. *Oxim* $C_{10}H_{16}.NOH$, *F. 119—120°.* Bei der Einw. von konz. H_2SO_4 auf das Oxim, F. 54° (Temperatur nicht über 50—60°) entsteht SO_2. Aus dem mit KOH neutralisierten, in W. gegossenen Reaktionsprodukt kann ein kryst. Nd. abfiltriert werden, welcher ein isomeres Oxim ist, vollkommen inaktiv, swl. in PAe., mit Wasserdampf leicht flüchtig, beim Kochen mit W. nur sehr langsam gespalten. — *Isomere Thujonamine.* Die durch Reduktion der drei verschiedenen Oxime gewonnenen Basen sind verschieden. 1. *Base aus Thujonoxim, F. 54°*, hat D^{20}. 0,8735, K. 195°, zieht begierig CO_2 an, Carbonat, F. 106—107°, Nitrat, swl. in W., F. 167—168°. — Chlorhydrat, gallertartig. — Phenylharnstoff, Prismen, F. 120°. — 2. *Base aus Thujonoxim, F. 90°.* Reduktion schwieriger, D^{20}. 0,875, K. 193°. — Chlorhydrat, Tafeln, F. 216°. — Nitrat, ll. in W., F. 124°. — Phenylharnstoff, Tafeln, F. 110°. — Zieht nur langsam CO_2 an. — 3. *Base aus Isothujonoxim, F. 119—120°*, D^{20}. 0,865, K. 200—201°, zieht sehr langsam CO_2 an. — Nitrat, swl., F. 163°. — Chlorhydrat, durch Einleiten von HCl in trockene ätherische Lsg. gefällt, aus Mischung von PAe. und Chlf. umkryst., F. 180—181°. — Harnstoff, F. 158—159°. — Phenylharnstoff, weiſse Nadeln, F. 178°, leichter l. in A., als die isomeren Verbb. aus Oxim vom F. 54°. — *Thujen.* Durch Erhitzen von Isothujonaminchlorhydrat wurde unter NH_4Cl-Abspaltung ein KW-stoff, $C_{10}H_{16}$, erhalten, K. 170—172°, D^{20}. 0,836, n_D = 1,471 45. Ob dieser KW-stoff mit dem früher aus Thujonamin dargestellten identisch ist, konnte noch nicht festgestellt werden.

Umwandlung des Thujons durch verdünnte Schwefelsäure. — Isothujon. Durch 8—10-stündiges Kochen von 25 g Thujon mit 75 g verd. H_2SO_4 (1 Vol. H_2SO_4 und 2 Vol. W.) und Destillation mit Wasserdampf wurde unter geringer Verharzung eine mit dem Thujon isomere Verb., mit anderem Sättigungsgrade als Thujon (vgl. Molekularrefraktion), erhalten, welche von SEMMLER's Carvotanaceton verschieden ist, wie aus dem Vergleich der Eigenschaften erfolgt:

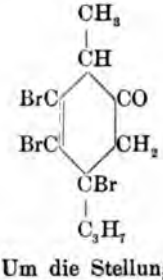
	K.	D.	n_D.	M.
Thujon	200—201°	0,9175	1,45109	45,20
Isothujon	230—231°	0,9285	1,48227	46,69
Carvotanaceton	228°	0,9373	1,4835	46,96

Diese Rk. ist mit der Umformierung des Pinons bei der Einw. von SS. zu vergleichen. — Aus dem Isothujon wurde ein dem obigen Thujonoxim (F. 119—120°) identisches Oxim gewonnen. Also besteht die Veränderung des Thujonoxims auch in einer Verschiebung der doppelten Bindung. Das Isothujon ist ungesättigt. Thujaketonss. wurden bei der Oxydation mit $KMnO_4$ bis jetzt nicht erhalten. Dasselbe Isothujon wird bei der Einw. von S. auf die Fraktion, K. 195—202°, des Rainfarn-

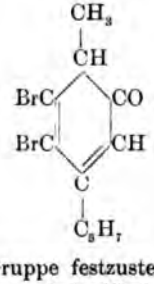
Salbei- oder Wermutöls erhalten, ein weiterer Beweis für die Identität der aus diesen verschiedenen Ölen erhaltenen Thujone. — *Reduktion des Isothujons, $C_{10}H_{16}O$, zu dem Alkohol $C_{10}H_{20}O$, Dihydroisothujol.* Der durch Reduktion von Isothujol mit Na und A. erhaltene neue A., $C_{10}H_{20}O$, K. 211—212°, D^{20}. 0,9015, n_D = 1,463 06, hat einen terpineolartigen Geruch. — *Keton $C_{10}H_{18}O$ aus Dihydroisothujol. Thujamenthon.* Dieses Keton entstand bei der Oxydation des Dihydroisothujols mit Chroms. u. Eg., ist inaktiv, K. 208—211°, D^{20}. 0,897, n_D = 1,4541, menthonartiger Geruch. — Oxim, F. 95°. — Semicarbazon, Nadeln, F. 178°, wl. in k. A. — Vf. vergleicht eingehend die Eigenschaften des Dihydroisothujols und des Dihydroisothujons (Thujamenthons) mit den bereits bekannten Verbb. Das Dihydroisothujol ist sicher verschieden vom Tetrahydrocarveol und vom Dihydrotanacetol (SEMMLER **94**. I. 897). Es scheinen dagegen aber Tetrahydrocarvon und das vom Vf. aus dem Dihydrotanacetol dargestellte *Dihydrotanaceton* identisch zu sein. Wegen der Wichtigkeit dieser Beobachtung sollen die Verss. mit neuem Material wiederholt werden. — *Überführung von Thujon in Carvakrol.* Durch Erhitzen von 15 g Thujon mit 44 g kryst. Fe_2Cl_6, 150 ccm H_2O und 40 ccm Eg., bis das Fe_2Cl_6 vollständig reduziert ist, Abdestillation mit Wasserdampf, Lösen des Destillats in NaOH, nochmalige Abdestillation des nicht gelösten Öles, Ansäuern des Rückstandes mit H_2SO_4 wurden 25—30% Carvakrol, K. 234°, erhalten. — *Thujylalkohol und verdünnte Säuren.* Beim Kochen des Thujylalkohols mit verd. SS. entstehen KW-stoffe, welche noch nicht eingehend untersucht sind.

II. Über Thujontribromid (mitbearbeitet von **J. T. Conroy**). Das beim Einwirken von Br auf Thujon entstehende Tribromid (**93**. II. 444) ist in Alkalien unl. Die drei Br-Atome verhalten sich verschieden. — *Thujontribromid u. Natriumalkoholate. Verbindung $C_{10}H_{11}Br.(OH)(OCH_3)$.* Beim Eintragen u. nachfolgendem dreistündigen Kochen von 10 g Thujontribromid mit einer Lsg. von 5 g Na in 100 ccm Methylalkohol und Abdestillation mit Wasserdampf erhält man nur geringe Mengen öligen Destillats. Bei Zusatz von H_2SO_4 zu dem Rückstand erhält man durch Umkrystallisation des ausfallenden Produkt aus Methylalkohol farblose Krystalle, $C_{11}H_{15}O_2Br$, F. 156—157°, ll. in A., Ä., Eg., mit den Eigenschaften eines Phenols. — Acetylverb., $C_{10}H_{11}Br{<}^{OCH_3}_{O(C_2H_3O)}$, F. 63—64°. — Dimethyläther, F. 42—43°, unl. in Alkalien, desgleichen das aus dieser Verb. erhaltene Nitroprod. — *Verbindung $C_{10}H_{11}Br.(OH)(OC_2H_5)$.* Dieses durch Einw. von Natriumäthylat erhaltene, dem Methylderivat analoge Prod., F. 144—145°, verhält sich wie das Methylprod. — Bei der Einw. von Alkoholaten auf das Thujontribromid wird also ein HBr abgespalten, ein Atom Br durch die OR-Gruppe ersetzt, während ein Atom Br gebunden bleibt. Das im Thujon vorhandene O-Atom verwandelt sich in die OH-Gruppe.

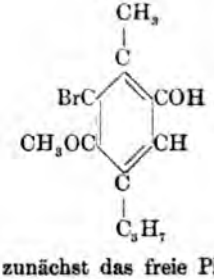
I.



II.



III.



Um die Stellung der OH-Gruppe festzustellen, wurde zunächst das freie Phenol dargestellt. Die Abspaltung des Alkylradikals geht schwer. Durch Erhitzen von 10 g Tribromid, in Eg. gelöst, mit 7 g wasserfreiem Natriumacetat, Destillation des Eg. mit Wasserdampf und Zerlegung des zurückbleibenden Acetats mit NaOH, An-

säuern mit H_2SO_4 und Ausschütteln mit Ä. wurde ein mit Wasserdampf nicht flüchtiges Prod. erhalten. Bei der Einw. von oxydierenden Mitteln, wie Fe_2Cl_6 oder Chroms., wurde ein Chinon erhalten, woraus geschlossen werden kann, daſs in der oxydierten Verb. zwei OH-Gruppen in p-Stellung vorhanden sind. — Mit den vorstehenden Resultaten steht am besten Formel I. im Einklang. Bei Abspaltung von 1 HBr entsteht das Dibromketon (II.), welches durch Verschiebung der Bindungen in ein Phenol übergeht, dessen OCH_3-Derivat (Formel III.) das bei 156—157° schm. Prod. ist. — Die bisher für das Thujon vorgeschlagenen Formeln können nicht richtig sein, Thujon steht in naher Beziehung zum Hydrocarvon. Eine definitive Formel soll erst nach eingehenden Unterss. aufgestellt werden. (LIEBIG's Ann. **286**. 90—118. 29/5. [9/3.] Göttingen. Univ.-Lab.) HESSE.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und ätherischen Öle.* (34. Abhandlung.) — *Über gebromte Derivate der Carvonreihe. — Tribromid aus Carvon*, $C_{10}H_{14}O.BrH.Br_2$, wurde nur aus inaktivem Carvon gewonnen. In einer abgekühlten Lsg. von 30 g inaktivem Carvon in 60 ccm konz. Eisessigbromwasserstoffs. wurden 30 ccm einer Auflösung von 1 Vol. Br in 2 Vol. Eg. unter Umrühren eingetragen. Eisw. fällt ein kryst. Prod., das aus Essigäther in monoklinen Krystallen, F. 74—76°, erhalten wird. — *Tetrabromide, $C_{10}H_{14}O.Br_4$, aus inaktivem Carvon.* In eine stark abgekühlte Lsg. von 10 ccm d- oder l-Carvon in 10 ccm Eg. werden langsam 6,6 ccm Br eingetragen, erstarrte Fl. abgesaugt und Bromid aus Aceton, dem 10% Methylalkohol zugesetzt wurden, umkrystallisiert, rhombische Krystalle, F. 120—122°. — *Inaktives Tetrabromid, $C_{10}H_{18}O.Br_4$*, entsteht beim Vermischen von Lsgg. des d- und l-Carvontetrabromids in Aceton, monokline Krystalle, F. 107—109°. — *α- und β-Pentabromide, $C_{10}H_{18}O.Br_5$, aus Carvon.* Beim Zufügen von Br zu den essigs. Mutterlaugen des Carvontetrabromids entsteht bei gelindem Erwärmen ein *α-Pentabromid*, $C_{10}H_{18}Br.OBr_4$, welches schwerer l. ist als das Tetrabromid, aus CCl_4 mit etwas Methylalkohol in monoklinen Krystallen erhalten, F. 142—143°. — Durch Mischen gleicher Gewichtsmengen des α-Pentabromids aus d- und l-Carvon entsteht *inaktives Pentabromid*, F. 124—126°, welches auch durch Bromieren der Mutterlaugen des inaktiven Tetrabromids gewonnen werden kann. — Beim Versetzen einer Lsg. von d-Carvontetrabromid, F. 120—122°, in 4 Tle. CCl_4 mit 2 Atomen Br entsteht ein öliges Bromid, welches bei Einw. von Eg. oder A. erstarrt. F. dieses *β-Pentabromids* ist 86—87°. Aus l-Carvontetrabromid bildet sich bei gleicher Behandlung ein auch bei 86—87° schm. Pentabromid, das racemische Gemisch beider hat F. 96—98°. — *Verhalten der Bromide der Carvonreihe.* Die vorstehenden Bromide lassen sich in Carvon zurückverwandeln. Beim Eintragen von 5 g Zinkstaub in eine abgekühlte Lsg. von 10 g d-Tetrabromid in 40 ccm Eg. und Destillation mit Wasserdampf entsteht Carvon. Ähnlich verhalten sich das Tribromid und Pentabromid. Mit alkoh. KOH wurden nicht glatte Umsetzungen erzielt. — Das Carvontetrabromid löst sich in rauch HNO_3 auf, beim Erwärmen lebhafte Rk. Mit W. läſst sich eine N-haltige S. ausfällen, welche sich beim Kochen unter Abspalten von salpetriger S. zers. — Beim Einleiten von NH_3 in eine alkoh. Lsg. des Tribromids, F. 74—76°, scheidet sich NH_4Br aus. Bei der Destillation mit Wasserdampf geht ein schweres Öl, von der Zus. $C_{10}H_{14}O_2$, über. Es ließ sich nachweisen, daſs dieses Prod. erst ein sekundäres Zersetzungsprod. einer zunächst entstehenden veränderlichen Base ist. Das Prod. $C_{10}H_{14}O_2$ hat F. 69—70°, K_{10}. 123°, ist weder eine S., noch ein Lakton und bildet in einer Lsg. in Eg. ein kryst. Bromid, $C_{10}H_{14}Br_2O_2$, F. 94—96°.

Dibromid, $C_{10}H_{16}O.Br_2$, aus Dihydrocarvon. Die aktiven Modifikationen schm. bei 69—70°, das racemische Dibromid hat F. 96—97°. — *Tribromid, $C_{14}H_{15}O.Br_3$, aus Dihydrocarvon*, unter Entwickelung von HBr beim Zusatz von Br zur Lösung des Dibromids in Eisessig, aus Essigäther in rhombisch-hemiëdrischen Krystallen,

F. 88—89°, erhalten. Das racemische Gemisch von d- und l-Tribromid schm. bei 65°. Mit Natriummethylat entsteht ein schweres, nach Myrrhen riechendes Öl. — *Dibromid, $C_{10}H_{16}O.Br_2$, aus Trioxyhydrocymol, $C_{10}H_{20}O_3$ (aus Terpineol).* Das aus dem Oxydationsprod. des Terpineols, $C_{10}H_{20}O_2$, gewonnene Keton $C_{10}H_{16}O$ (**93**. II. 1056), vom Vf. jetzt *Carvenon* genannt, bildet nicht direkt ein Bromid. Bei der Einw. von Eisessigbromwasserstoffs. auf das Trioxyhydrocymol, $C_{10}H_{20}O_3$ (3 Stdn. stehen lassen) und sofortigem Zufügen von Br, ohne abzukühlen, wurde aber indirekt ein Dibromid, $C_{10}H_{16}O.Br_2$, erhalten, welches identisch war mit dem inaktiven Dihydrocarvonbromid.

Beziehungen von Dihydrocarvon zu Carvonen. Die Bildung des Dibromids, $C_{10}H_{16}O.Br_2$, aus dem Trioxyhydrocymol beweist, daſs dem letzteren bei Einw. von Halogenwasserstoff 2 Mol. H_2O entzogen wurden unter Bildung von Dihydrocarvon. Bei Einw. von verd. SS. auf $C_{10}H_{20}O_3$ entsteht das isomere Keton Carvenon (**93**. II. 1056), welches seinerseits auch durch Kochen des Dihydrocarvons mit verd. H_2SO_4 dargestellt werden kann. — Vf. bespricht noch die Beziehungen von Thujon u. Isothujon, Hydrocarvon und Carvenon besonders in Rücksicht auf die Anomalien der Molekularrefraktion, welche Carvenon und Isothujon zeigen.

Über Racemie. Vf. bespricht eingehend die Beziehungen, welche zwischen den physikalischen Eigenschaften racemischer Verbb. der Terpenreihe und denen der entsprechenden aktiven Verbb. bestehen. Besonders interessant sind die Unterss. über die Beziehung der Krystallform zur Dichte. Prof. Liebisch hat eine eingehende Unters. von aktiven und inaktiven Terpenderivaten unternommen u. dabei konstatiert, daſs mit Ausnahme eines Falles bei allen untersuchten Terpenderivaten beim Vereinigen zweier aktiven Verbb. zu einer racemischen eine Kontraktion stattfindet, welche sich auf $^1/_5$—4% beläuft. — Es werden ferner eine Reihe von Krystallmessungsresultaten mitgeteilt. (Liebig's Ann. **286**. 119—43. 29/5. Göttingen. Univ.-Labor.) Hesse.

O. Wallach, *Über Limonennitrosochloride.* Nach Baeyer ist das d-Limonennitrosochlorid dimolekular (**95**. I. 923). Vf. hatte früher das Limonennitrosochlorid in zwei verschiedene Modifikationen zerlegt, und von der β-Verb. wurde durch Macheleidt (Inaug.-Diss. Göttingen 1890) gezeigt, daſs dieselbe deutlich dimolekular ist. Für die α-Verb. zeigte Macheleidt, daſs dieselbe weiter dissociiert ist. Baeyer und Villiger's Resultate bei der Molekulargewichtsbestimmung von d-Limonennitrosochlorid beweisen das Gleiche. Dieselben haben wahrscheinlich ein Gemenge des α- u. β-Limonennitrosochlorids untersucht. — Vf. hat gemeinsam mit **Timmermann** diese Unters. von neuem gemacht unter Anwendung zweifellos reiner α-, resp. β-Verb. Die Ergebnisse bei der Siedepunktsmethode sind nicht entscheidend, es wurde daher die Gefriermethode unter Anwendung von Phenol als Lösungsmittel gewählt. Es ergab sich, daſs sowohl α- wie β-Limonennitrosochlorid in Phenollsg. monomolekular, während das β-Chlorid in Benzollsg. dimolekular ist. Vf. findet in diesen neuen Verss. eine Bestätigung seiner früher geäuſserten Ansicht, daſs α- und β-Limonennitrosochlorid nur im festen Zustande verschiedene Molekulargewichte besitzen, während sie stets als monomolekulare Verbb. reagieren. Eine Wiederholung der früheren Bestimmungen des Molekulargew. von α- u. β-Limonennitrolanilid ergab, daſs beide Verbb. auch in Benzollsg. monomolekular sind.

Wenn bei der Darst. des Limonennitrosochlorids die früher angegebene Vorschrift in der Weise geändert wird, daſs statt HCl von D. 1,155 eine solche von 1,19 angewandt wird, so entsteht nicht nur weniger Nitrosochlorid, sondern auch von der β-Verb. erheblich mehr. Bei Verbb., welche gegen HCl empfindlich sind, ist die von Baeyer vorgeschlagene Anwendung von Acetylchlorid empfehlenswert. — Das bei der Benzoylierung von Nitrosochlorid entstehende Prod. ist nicht identisch mit

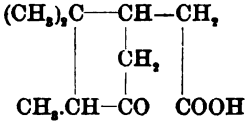
Benzoylhydrochlorcarvoxim. Die Benzoylverb. des Nitrosylchlorids bildet beim Kochen mit Natriumalkoholat Carvoxim, nicht Isocarvoxim. — BAEYER hat irrtümlich behauptet, dafs Vf. die Einw. von SS. auf *Nitrosopinen* nicht beobachtet habe. Vf. hat mit Nitrosopinen keine Unterss. angestellt, sondern nur TILDEN's darauf bezüglichen Behauptungen in einem Vortrag erwähnt. TILDEN's Angabe, dafs das Nitrosopinen gegen konz. H_2SO_4 beständig ist, ist richtig, nur die Verallgemeinerung auf alle SS. ist falsch. Auch KREMERS hat darauf schon aufmerksam gemacht. (Vergl. **94**. II. 239.) — Vf. kann sich der Ansicht BAEYER's, dafs die Überführung von Nitrosopinen in Carvakrol gegen die BREDT'sche Campherformel spreche, nicht anschliefsen. Bei der Einw. von SS. geht Pinen leicht in Limonen über, welches sich in Carvol und in Carvakrol verwandeln kann.

BAEYER und THIELE (**94**. I. 581. 588) nehmen für sich die Entdeckung der intensiv blau gefärbten Körper bei der Einw. von Stickoxyden auf Verbb. mit tertiären Äthylenbindungen in Anspruch. Vf. zitiert eine Stelle einer früheren Arbeit (LIEBIG's Ann. **241**. 312), aus welcher hervorgeht, dafs er damals schon diese Beobachtung gemacht hat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1308—15. 10/6. [18/5.] Göttingen. Univ.-Labor.) HESSE.

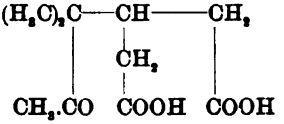
Ferd. Tiemann u. **Fr. W. Semmler**, *Über Pinen*. Um die Konst. des Pinens näher zu ergründen, wurde dasselbe (durch Fraktionieren von französ. Terpentinöl gewonnen) methodisch abgebaut. — *Oxydation des Pinens mit Kaliumpermanganat.* In neutraler Lsg. entsteht dabei die neue, ungesättigte *Pinonsäure*, $C_{10}H_{16}O_3$, als Hauptprod. zu 50—60%, wenn zu einer Emulsion von 300 g Pinen mit 2 l W. eine Lsg. von 700 g $KMnO_4$ in 6 l W. unter Umrühren und Kühlen gefügt wird. Die vom Nd. abfiltrierte Fl. wird unter Einleiten von CO_2 eingedampft, unverändertes Pinen durch Ausäthern oder durch Dest. mit Wasserdampf entfernt und die mittels H_2SO_4 ausgefällte S. durch Lsg. in Na_2CO_3 und Ausschütteln mit Ä. gereinigt. Die Pinons. siedet unter 22 mm Druck bei 193—195°, K. 310—315° (geringe Zers.), wird bei Einw. von Brom und Alkali nicht in Dicarbons. unter Abspaltung von $CHBr_3$, resp. CBr_4 verwandelt, bildet mit Hydroxylamin zwei Oximss., F. 125° (Wasserabspaltung) und F. 160° (ohne Wasserabspaltung). Die Pinons. besteht daher vielleicht aus zwei Isomeren. — *Oxydation der Pinonsäure mit Salpetersäure.* HNO_3, vom D. 1,18, ist von heftiger Einw. Es entstand wesentlich Terebins., $C_7H_{10}O_4$, F. 174°. — *Oxydation der Pinonsäure mit Chromsäure.* Eine Mischung von 50 g Pinons., 150 g $K_2Cr_2O_7$, 750 g H_2O u. 125 g H_2SO_4 wurde erhitzt, dann nach Zusatz von 100 g H_2SO_4 mit Wasserdampf Essigs. abdestilliert. Durch Ausäthern wird dem Rückstand ein Säuregemisch entzogen, dessen wss. Lsg. mit grofsem Überschufs von Kupferacetatlsg. erhitzt wird, wobei sich ein in h. W. unl. Kupfernd. ausscheidet. Der Nd. wird mit H_2SO_4 zers., Lsg. ausgeäthert. Abdampfungsrückstand in Chlf. aufgenommen, wobei Isocampherons. ungelöst bleibt. Aus der Chloroformlsg. kryst. die Isooxycamphers., $C_{10}H_{18}O_5$, Nadeln, F. 128—129°, aus, welche von THIEL (**93**. I. 943) zuerst dargestellt ist. Da dieselbe als Ketons. erkannt wurde, nennen Vff. dieselbe *Isoketocamphers.* — Die vom Kupfernd. abfiltrierte Lsg. ergiebt durch Ausäthern zunächst unveränderte Pinons., dann ein Gemisch von *Isocamphorons.*, $C_9H_{14}O_6$, F. 166—167°, und *Terebins.*, $C_7H_{10}O_4$, welche durch Chlf., worin Terebins. l. ist, getrennt werden. — *Oxydation der Pinonsäure mit Kaliumpermanganat.* Eine Lsg. der Pinons. in Sodalsg. wurde mit überschüssiger 4%iger Lsg. von $KMnO_4$ längere Zeit auf dem Wasserbad erhitzt. Es entstand dabei neben sehr geringen Mengen Isophtals. (1,7%) als Hauptprod. eine neue S., welche als *Dimethyltricarballylsäure* aufzufassen ist, F. 147°. Bei der Dest. derselben im Vakuum (16 mm) geht bei 225° *Anhydrodimethyltricarballylsäure*, F. 142,5°, über. — Aus den Mutterlaugen dieser S., welche aus Chlf. krystallisiert worden war, wurden, nachdem sich keine Dimethyltri-

carballyls. mehr ausschied, durch Dest. im Vakuum (22 mm) zwei Fraktionen erhalten, bis 205° und von 205—230°. Beim Lösen der höher siedenden, öligen Fraktion in Chlf. und allmählichem Verdunsten wurde eine kryst. Laktons., $C_9H_{12}O_6$, F. 143,5°, erhalten, welche als Oxydationsprod. der Isocamphorons. anzusehen und daher als *Isocamphoransäure*, die entsprechende Oxys. als *Oxyisocamphorons.*, $C_9H_{14}O_7$, zu bezeichnen ist. — Die Fraktion bis 205° ist l. in W. Nach längerem Stehen scheidet sich aus dieser Lsg. eine S., $C_7H_{12}O_5$, F. 141° (aus Bzl.), aus, welche beim Erhitzen mit HJ in die *Trimethylbernsteins.*, $C_7H_{12}O_4$, F. 145°, übergeht. Die erstere S., $C_7H_{12}O_5$, ist daher als *Oxytrimethylbernsteins.* zu bezeichnen. KACHLER hat dieselbe schon bei der Oxydation des Camphers aufgefunden.

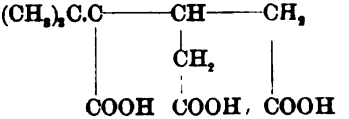
Vff. schliefsen aus diesen Unterss., dafs dem Pinen die schon früher (**95**. I. 1173) angegebene Formel zukomme. Die bei der Oxydation entstehenden Abbauprodd. des Pinens erhalten dann die folgende Formulierung:



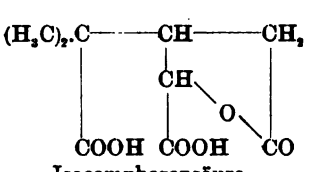
Pinonsäure
(K_{22}. 193—195°)



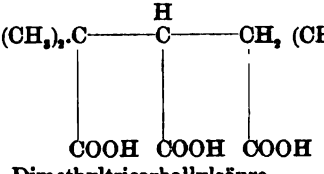
Isoketocamphersäure
(F. 129°)



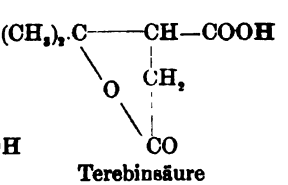
Isocamphoronsäure
(F. 166—167°)



Isocamphoransäure
(F. 143,5°)



Dimethyltricarballylsäure
(F. 147°)



Terebinsäure
(F. 174°).

Die nahen Beziehungen des Pinens zum Campher sind durch vorstehende Unterss. wieder bestätigt. Beim Übergang des Pinens zu Hydrocymolderivaten sind intramolekulare Umformungen anzunehmen. Die geringen, bei der Oxydation des Pinens erhaltenen Nebenprodd., welche als Dihydrocymolderivate zu betrachten sind, entstehen in kaum wahrnehmbaren Mengen, wenn man von reinem, nach WALLACH's Angabe aus Pinennitrosochlorid bereiteten Pinen ausgeht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1344—53. 10/6. [30/5.] Berlin. Greifswald. Univ.-Labor.) HESSE.

Henry E. Armstrong u. **W. P. Wynne**, *Untersuchungen über die Konstitution der Triderivate des Naphtalins. Nr. 10. Die Dichlor-α-naphtole u. Trichlornaphtaline aus 3 : 4-Dichlorphenyl-1-isocrotonsäure.* Zur Darst. des letzten der 14 möglichen Trichlornaphtaline, des 1 : 2 : 1′-Trichlornaphtalins, gingen die Vff. von den von ERDMANN und SCHWECHTEN dargestellten Dichlornaphtolen aus, deren eines ein 1 : 2 : 1′- und deren anderes ein 2 : 3 : 1′-Derivat sein mufs. Es wurde aus sorgfältig gereinigtem 1 : 3 : 4-Dichlortoluol (vgl. WYNNE, **92**. II. 361; **93**. I. 92) Dichlorphenylparaconsäure, F. 138°, dargestellt. Diese wurde gereinigt und in die Isocrotonsäure umgewandelt, und durch deren Dest. wurden die beiden isomeren Dichlor-α-naphtole erhalten. Das niedriger schm. Phenol ist das *1 : 2 : 1′-Dichlor-α-naphtol;* es krystallisiert aus verd. A. in dünnen Nadeln und bildet ein bei 87—88° schm. Acetat. Bei Dest. mit Phosphorpentachlorid entsteht ein Gemisch von Trichlor- und Tetrachlornaphtalin, die durch Krystallisation aus Methylalkohol getrennt werden können. Das *1 : 2 : 1′-Trichlornaphtalin* bildet dünne Nadeln vom F. 83° u. ist identisch mit dem von CLÈVE dargestellten Prod. Das *2 : 3 : 1′-Dichlor-α-naphtol* hat F. 151° u. giebt

bei Dest. mit Phosphorpentachlorid gleichfalls ein Gemisch eines Tri- und eines Tetrachlornaphtalins, aus welchem durch Krystallisation aus Methylalkohol das in mikroskopischen Nadeln vom F. 109° krystallisierende *2 : 3 : 1'-Trichlornaphtalin* abgespalten werden kann, welches mit dem von den Vff. früher dargestellten Produkt von diesem F. identisch ist. (Chem. News **71**. 253. 24/5.; London Chem. Soc. [2/5.*].)

BODLÄNDER.

Henry E. Armstrong u. **W. P. Wynne**, *Untersuchungen über die Konstitution der Triderivate des Naphtalins.* Von den drei isomeren Chlor-β-naphtylaminsulfons., welche die Vff. (**89**. I. 518. 971) beschrieben haben, hat die als „Säure Nr. 3" bezeichnete die Konstitution $Cl : NH_2 : SO_3H = 1 : 2 : 2'$. Aus derselben wurde ein Dichlornaphtalinsulfonchlorid, F. 122—123°, und ein Trichlornaphtalin, F. 83—84°, bereitet, die gleichfalls für 1 : 2 : 2'-Derivate angesehen werden konnten. CLÈVE hat (**92**. II. 718) durch Nitrierung von 2 : 2'-Chlornaphtalinsulfonchlorid ein Nitrochlorsulfonchlorid, $NO_2 : Cl : SO_2Cl = 1 : 2 : 2'$ erhalten, welches von ihm in ein Dichlornaphtalinsulfonchlorid übergeführt wurde, das mit dem Prod. aus des Vfs. „Säure Nr. 3" identisch ist. Durch direkte Dest. des Nitrochlorsulfonchlorids mit Phosphorpentachlorid erhielt aber CLÈVE ein Trichlornaphtalin, welches bei 75,5° schm. und mit dem von ALÉN aus Nitronaphtalin-2-2'-disulfonchlorid dargestellten Trichlornaphtalin für identisch angesehen wurde. Dagegen betrachtet CLÈVE das aus „Säure Nr. 3" von den Vffn. dargestellte Trichlornaphtalin für identisch mit seinem 1 : 2 : 1'-Trichlornaphtalin. Die Vff. wiederholten, um die Widersprüche aufzuklären, ihre früheren Verss. und fanden, daſs das 1 : 2 : 2'-Trichlornaphtalin aus „Säure Nr. 3" zwei FF., 88° und 84°, besitzt. Der höhere F. tritt beim ersten Schmelzen auf; der niedrigere F. bleibt bei wiederholtem Schmelzen konstant, wenn man nicht die geschm. M. bei 60—80° mit einem Krystall von höherem F. berührt.

CLÈVE's 1 : 2 : 2'-Nitrochlornaphtalinsulfonchlorid giebt dasselbe Trichlornaphtalin, F. 88° u. 84°, sowohl nach Umwandlung in das Dichlorsulfonchlorid u. Dest. desselben mit Phosphorpentachlorid als auch durch direkte Dest. des Nitroderivates mit Phosphorpentachlorid. Das auf letzterem Wege erhaltene Prod. bestand fast ausschlieſslich aus dem Trichlornaphtalin, F. 88° u. 84°, u. nur aus einer kleinen Menge niedriger schm. Prodd. Die Identität der nach den Methoden der Vff. u. von CLÈVE bereiteten Trichlornaphtaline wurde auſser durch den F. auch durch die Identität der aus ihnen dargestellten Monosulfons. bewiesen, deren Kaliumsalz, $C_{10}H_4Cl_3.SO_3K$, mit einem Molekül W. wl. flache Nadeln bildet, und deren Sulfonchlorid in Bzl. wl. Rhomben vom F. 173° bildet. Dagegen krystallisiert das Kaliumsalz der Monosulfons. aus 1 : 2 : 1'-Trichlornaphtalin wasserfrei, und ihr Chlorid bildet prismatische Nadeln vom F. 105°. (Chem. News **71**. 253—54. 24/5. London Chem. Soc. [2/5.*].) BODL.

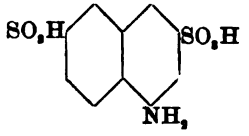
Henry E. Armstrong u. **W. P. Wynne**, *Untersuchungen über die Konstitution der Triderivate des Naphtalins, Nr. 12. Das aus Alén's α-Nitronaphtalin-2 : 2'-disulfonchlorid abgeleitete Trichlornaphtalin.* ALÉN erhielt (1884) durch Nitrierung von 2 : 2'-Naphtalindisulfonchlorid ein Nitroderivat, aus welchem durch Dest. mit Phosphorpentachlorid ein Prod. vom F. 75,5° entstand, das von ALÉN als θ-Trichlornaphtalin bezeichnet und von den Vff. für unreines 1 : 3 : 3'-Trichlornaphtalin angesehen wurde. CLÈVE hielt ALÉN's Prod. für identisch mit dem aus 1 : 2 : 2'-α-Nitrochlornaphtalinsulfonchlorid dargestellten Prod. Es wurde von den Vff. die 1 : 2 : 2'-α-Chlor-β-naphtylaminsulfons. („Säure Nr. 3") in das *Xanthat*, $C_2H_5O.CS.S.C_{10}H_5Cl.SO_2K + H_2O$, übergeführt, welches in kleinen Prismen krystallisiert und nach LEUCKART's Methode in das wl. *Sulfidsulfonat*, $(S.C_{10}H_5Cl.SO_3K)_2 + {}^1/_2H_2O$ verwandelt wurde. Dasselbe giebt bei Oxydation mit Permanganatlsg. die *1 : 2 : 2'-α-Chlornaphtalindisulfons.* Durch Verseifung von ALÉN's Nitrodisulfonchlorid, F. 138°, mit wss. Kalilauge entsteht ein mit 3 Mol. W. krystallisierendes Kaliumsalz, welches

durch Reduktion mit Ferrosulfat u. Kalilauge in das sll. Salz der Amidosäure verwandelt wurde. Das saure Kaliumsalz bildet mit 3 Mol. W. dünne, sll. Nadeln u. kann nach SANDMEYER's Methode in eine α-Chlornaphtalindisulfonsäure verwandelt werden, die mit der aus der „Säure Nr. 3" erhaltenen nicht identisch, sondern isomer ist. Es ergiebt sich dies aus folgender Zusammenstellung der Derivate:

	Aus „Säure Nr. 3" nach der Xanthatmethode	Aus ALÉN's Nitrosäure
$Cl.C_{10}H_5(SO_2K)_2$	$^1/_2H_2O$	$2H_2O$
$Cl.C_{10}H_5(SO_2Cl)_2$	Prismen, F. 144°	dimorph, Prismen, F. 114°, Nadeln, F. 127°
$C_{10}H_5Cl_3$	F. 88° und 84°	F. 80,5°

Das Trichlornaphtalin aus ALÉN's Chlordisulfons. hat nicht F. 75,5°, sondern F. 80,5° und wird so gewonnen, sowohl wenn man das Chlordisulfonchlorid, als wenn man das Nitrodisulfonchlorid mit Phosphorpentachlorid destilliert. Das Trichlornaphtalin, F. 80,5°, ist mit dem 1 : 3 : 3'-Trichlornaphtalin identisch. Dies geht außer aus dem F. aus dem Verhalten bei der Sulfonierung hervor; es entsteht immer eine Monosulfons., deren Kaliumsalz mit 1 Mol. W. in langen, dünnen Nadeln, und deren Chlorid aus Bzl. in radialen Gruppen langer Nadeln vom F. 154° krystallisiert. (Chem. News **71**. 254. 24/5. London Chem. Soc. [2/5.*].) BODLÄNDER.

Henry E. Armstrong u. **W. P. Wynne**, *Untersuchungen über die Konstitution der Triderivate des Naphtalins. Nr. 13. Die α-Naphtylamin-2 : 2'-disulfonsäure von Freund's deutschem Patent 27 346.* Das nach FREUND's Patent dargestellte saure Natriumsalz der α-Naphtylamin-2 : 2'-disulfonsäure, $NH_2.C_{10}H_5(SO_3H)SO_3Na + 3H_2O$, bildet Krusten dünner Nadeln u. ist in h. W. ll. Nach der Hydrazinmethode wird es in Naphtalin-2 : 2'-disulfonsäure verwandelt. Dieselbe wurde durch Überführung in das Chlorid, das aus Bzl. in Prismen vom F. 157° krystallisiert, u. in das bei 114° schm. Dichlornaphtalin charakterisiert. Durch Behandlung nach der Methode von SANDMEYER geht die Naphtylamindisulfons. in Chlordisulfons. über, deren Chlorid $Cl.C_{10}H_5(SO_2Cl)_2$, aus einem Gemisch von Bzl. u. PAe. in zwei Formen krystallisiert, in dünnen Prismen vom F. 114° u. in Nadeln vom F. 127°. Einmal geschmolzen, erstarren beide Formen bei 127°; berührt man aber die auf 100° erwärmte M. mit einem Krystall vom F. 114°, so schm. sie bei 114°. Durch Dest. mit Phosphorpentachlorid wird das Chlorid in *1 : 3 : 3'-Trichlornaphtalin*, F. 80,5°, verwandelt, welches durch Sulfonierung charakterisiert wurde. Die nebenstehende Konstitution der *Naphtylamindisulfonsäure* ist demnach der von ALÉN's Säure analog. (Chem. News **71**. 254; London Chem. Soc. [2/5.*].) BODLÄNDER.



Henry E. Armstrong und **W. P. Wynne**, *Die Nichtexistenz eines bei 75,5° schmelzenden Trichlornaphtalins. Die Bildung von Chlorderivaten aus Sulfonchloriden.* Das angeblich bei 75,5° schm. Trichlornaphtalin von ALÉN ist, wie oben gezeigt wurde, unreines 1 : 3 : 3'-Trichlornaphtalin, und das Prod. von CLÈVE ist unreines 1 : 2 : 2'-Trichlornaphtalin. Dessen Bildung erklärt sich daraus, daſs Phosphorpentachlorid auf Derivate, welche die NO_2-Gruppe oder ein Naphtolhydroxyl enthalten, anders wirkt, als auf Sulfonchloride. Im ersteren Falle findet Substitution statt, im letzteren scheint nur SO_2 aus der Gruppe SO_2Cl eliminiert zu werden und kein Ersatz der Gruppe SO_2Cl durch Chlor des Pentachlorids zu erfolgen. Die Ggw. von Phosphorpentachlorid befördert die Eliminierung, scheint aber in manchen Fällen

nicht nötig und in anderen schädlich zu sein. So giebt 1 : 1′-Chlornaphtalinsulfonchlorid beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid 1 : 4 : 1′-Trichlornaphtalin, beim Erhitzen für sich auf 200—230° viel 1 : 1′-Dichlornaphtalin neben wenig Monochlor- u. Trichlornaphtalin. Eine Ausnahmestellung nimmt 1 : 2-α-Chlornaphtalinsulfonchlorid ein, welches bei Erhitzung ohne Pentachlorid Chlorwasserstoff abspaltet und nur Spuren von 1 : 2-Dichlornaphtalin liefert. Es werden durch die Übereinstimmung der bei Dest. mit und ohne Pentachlorid erhaltenen Prodd. die Zweifel an der Zulässigkeit dieser Methode für die Ortsbestimmung beseitigt. Dazu trägt noch mehr bei, daſs auch bei Ersatz der NH_2-Gruppe durch Chlor in einer Amidoverb. nach der Methode von SANDMEYER und GRIESS und durch successive Umwandlung in das Xanthat und in die Sulfons. und Dest. von deren Chlorid mit Pentachlorid dieselben Prodd. gewonnen werden. Die Vff. betrachten demnach ihre bisher angegebenen Formeln der Trichlornaphtaline für endgültig bewiesen. (Chem. News **71**. 254—55. 24/5.; London Chem. Soc. [2/5.*].) BODLÄNDER.

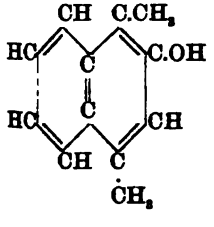
Henry E. Armstrong u. **W. P. Wynne**, *Untersuchungen über die Konstitution der Tridervate des Naphtalins. Nr. 14. Die vierzehn isomeren Trichlornaphtaline.* Es sind jetzt die sämtlichen vierzehn isomeren Trichlornaphtaline, die theoretisch vorauszusehen waren, bekannt, und die Konstitution eines jeden ist durch mehrere unabhängige Methoden festgestellt. Von jedem der isomeren Trichlornaphtaline sind Mengen von 35—50 g dargestellt, und die Prodd. sind durch Überführung in die Monosulfons. näher charakterisiert worden. Die FF. und die Stellungen der Chloratome sind die folgenden:

F. 81°	92°	78,5°	92,5°	88 und 84°	83,5°	103°
1 : 2 : 3	1 : 2 : 4	1 : 2 : 4′	1 : 2 : 3′	1 : 2 : 2′	1 : 2 : 1′	1 : 3 : 4′

F. 80,5°	113°	89,5 und 85°	131°	66 und 56°	109°	91°
1 : 3 : 3′	1 : 3 : 2′	1 : 3 : 1′	1 : 4 : 4′	1 : 4 : 3′	2 : 3 : 4′	2 : 3 : 3

(Chem. News **71**. 255. 24/5.; London Chem. Soc. [2/5.*].) BODLÄNDER.

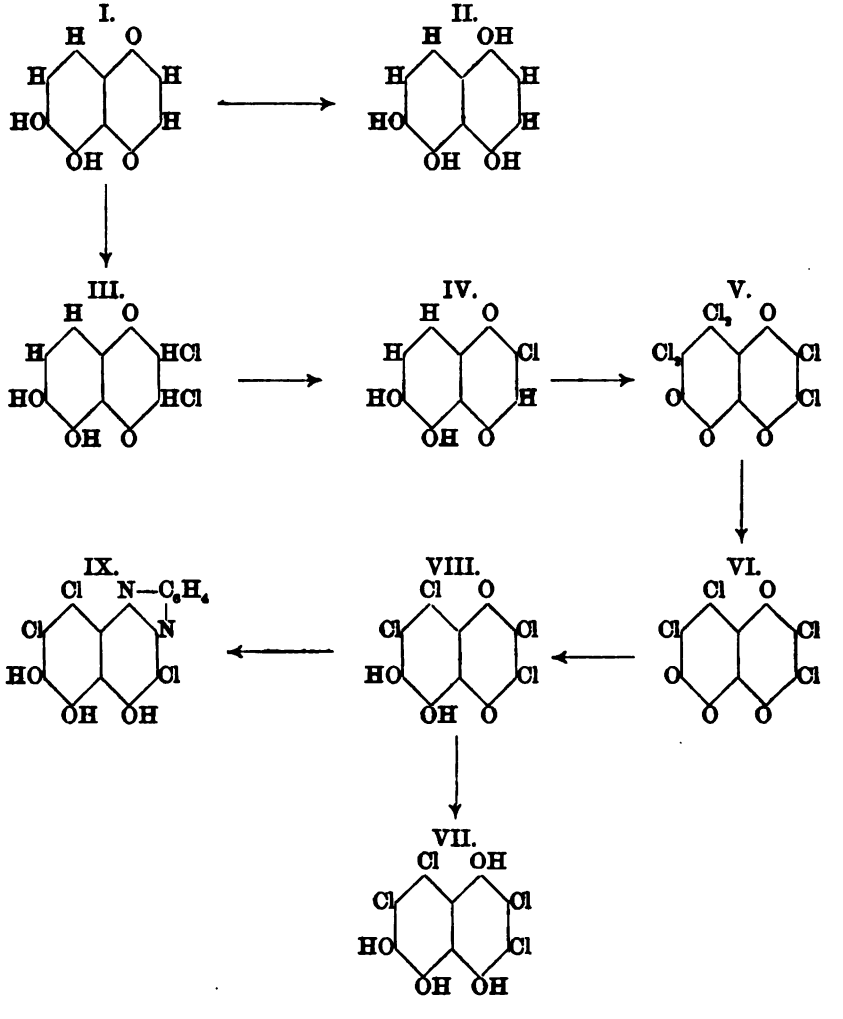
S. Cannizzaro und **A. Andreocci**, *Über die Konstitution des Dimethylnaphtols aus santonigen Säuren.* Durch Erhitzen des Dimethylnaphtols mit Natriumacetat, Eg. u. Salmiak auf 250—280° wird dasselbe in das Acetylderivat des entsprechenden Amins, F. 220°, übergeführt, welches durch alkoh. KOH zu *Dimethylnaphtylamin*, F. 74°, K_{42}. 333°, verseift wird. Das Amin kann über die Diazoverb. in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt werden. Sowohl Amin wie Naphtol geben bei der Oxydation mit Permanganat Oxals. und Phtals., aus dem Amin entsteht dabei auch eine gewisse Menge des Azoderivates $C_{12}H_{11}N:NH_{11}C_{12}$, F. 253°. Die Entstehung der Phtalsäure beweist, daſs die Hydroxylgruppe sich in demselben Ring befindet, wie die zwei Methylgruppen. Da nach GUCCI und GRASSI die beiden Methylgruppen im Santonin in p-Stellung stehen, erteilen die Vff. dem fraglichen Dimethylnaphtol die nebenstehende Formel. Über die Diazoverb. in einen KW-stoff übergeführt, liefert das Dimethylnaphtylamin das *Dimethylnaphtalin*, K. 262—264°, dessen Pikrat bei 139—140° schm., u. welches bereits von CANNIZZARO und CARNELUTTI beschrieben ist. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **4**. 287 bis 290. 7/5.) FROMM.



Th. Zincke u. **M. Schmidt**, *II. Über Naphtazarin.* Die Konstitution des von ROUSSIN (1861) als Farbstoff wichtigen Naphtazarins ist durch die bisherigen Unterss. (LIEBERMANN, E. SCHUNCK u. L. MARCHLEWSKI, **95**. I. 386) noch nicht vollkommen aufgeklärt, resp. bewiesen. SCHUNCK und MARCHLEWSKI geben diesem Körper die

Formel (I.), welche auch allgemein für die richtige angesehen wird. Hinsichtlich der Konstitution ist festzustellen, daſs das Naphtazarin ein Derivat des Ortho- oder des Para-Naphtochinons ist, ob es sich vom β- oder vom α-Naphtochinon ableitet. Isonaphtazarin ist ohne Zweifel ein p-Chinonderivat, es enthält die beiden Hydroxyle in β-β-Stellung. Nach den Unterss. der Vff. erwies sich das Naphtazarin als ein p-Chinonderivat, so daſs demselben die Formel (I.) zukommt. Das Vorhandensein von zwei Hydroxylen zeigt die leichte Darst. von *Diacetylnaphtazarin*, $C_{14}H_{10}O_6$ (F. 189°, goldgelbe, glzd. Nadeln aus h. Eg.). Mittels Zinnchlorür wird Naphtazarin zu *1,4,5,8-Tetraoxynaphtalin*, (II.), $C_{10}H_8O_4$ (F. 154° unter Rotfärbung; schmutzig gelbe Nadeln oder lange Täfelchen aus A.; Blättchen aus Benzin; zll. in Eg., A., Bzl.; swl. in W.), reduziert, welches bei der Oxydation wieder Naphtazarin liefert.

Beim Einleiten von trockenem Chlor in eine Suspension von Naphtazarinpulver in Chlf. (20-fache Menge) werden zwei Atome Chlor addiert unter Bildung von beständigem Naphtazarindichlorid (III.), $C_{10}H_6Cl_2O_4$ (Z. 220° unter vorheriger Tropfen-

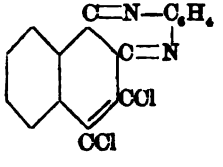


bildung; dunkelgelbe Prismen aus h. Chlf.). Vff. schließen aus diesem Verhalten, daß das Naphtazarin ein Derivat des α-Naphtochinons ist, da letzteres ebenfalls zu einem beständigen, das β-Naphtochinon aber zu einem unbeständigen Additionsprod. führt. Essigsaures Natrium entzieht dem Additionsprod. (Eg.-Leg.) in der Wärme HCl unter Bildung von Monochlornaphtazarin (IV.), $C_{10}H_5ClO_4$ (F. 176°, schwarzgrüne Nadeln aus h. Eg.), welches durch weitere Chlorierung in Hexachlortetraketohexahydronaphtalin (V.), $C_{10}Cl_6O_4$ (F. unter Abgabe von Chlor; hellgelbe Nadeln aus h. Bzl.; Prismen oder Täfelchen aus h. Eg.), übergeht. Wird dieses Hexachlorderivat vorsichtig erhitzt, so schmilzt es, giebt Chlor ab und erstarrt sofort zu Tetrachlor-α-β'-naphtodichinon (Tetrachlortetraketotetrahydronaphtalin) (VI.), $C_{10}Cl_4O_4$ (goldglzd. Blättchen, sehr ähnlich dem Mussivgold; goldglzd. Flitterchen durch Sublimation). Bei energischer Reduktion (überschüssiges $SnCl_2$) wird letztere Verb. in Tetrachlortetraoxynaphtalin (VII) (weiß) umgewandelt; Kochen mit wenig Reduktionsmittel ($SnCl_2$) führt dagegen nur zu Tetrachlornaphtazarin (VIII.), indem hierbei nur zwei CO-Gruppen in C—OH verwandelt werden.

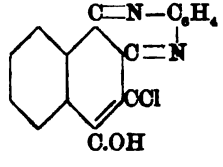
Dieses Reduktionsprodukt giebt mit o-Phenylendiamin glatt *Eurhodol* (IX.), $C_{16}H_7Cl_3N_2O_2$ (F. über 250°; grünlich-braunrote Blättchen und Nadeln aus A., resp. Eg.), indem O und Cl durch $-NH.C_6H_4.N=$ ersetzt werden, was nur möglich ist, wenn diese Atome im Naphtalinringe sich in α-β-Stellung befinden.

Übereinstimmend hiermit liefert Dichlor-β-naphtochinon mit o-Phenylendiamin unter Austausch der beiden Sauerstoffatome gegen $=N—C_6H_4—N=$ das α-β-Dichlornaphtophenazin (X.), $C_{16}H_6Cl_2N_2$ (F. 202°, gelbe Nadeln aus h. Eg.), während das isomere Dichlor-α-naphtochinon bei Behandlung mit o-Phenylendiamin O und Cl gegen $=N—C_6H_4—NH—$ unter Bildung von α-Oxy-β-chlornaphtophenazin (β-Chlornaphteurhodol) (XI.), $C_{16}H_9N_2ClO$ (braunrote, bronzeglzd. Nadeln; wl.), austauscht. Dasselbe Eurhodol entsteht aus dem Chloroxyderivat durch Austausch von O und OH gegen $=N—C_6H_4—NH—$. Durch Salpeters. (D. 1,4) wird das gechlorte Eurhodol zu *Diketonaphtophenazin* (XII.) (identisch mit dem von Zincke und Wiegand auf anderem Wege erhaltenen Körper) oxydiert.

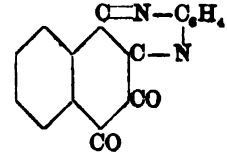
X.



XI.



XII.



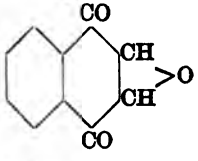
Auch mit Anilin reagieren die Chlorhydrate des Naphtazarins, das Tetrachlordichinon, $C_{10}Cl_4O_4$, tauscht zwei Atome Cl, das Tetrachlornaphtazarin, $C_{10}Cl_4(OH)_2O_2$, ein Atom Cl gegen den Anilinrest aus.

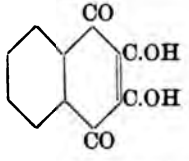
Das Tetrachlornaphtazarin, $C_{10}Cl_4O_2(OH)_2$, wird auch aus dem Hexachlorderivat, $C_{10}Cl_6O_4$, resp. dem Tetrachlordichinon, $C_{10}Cl_4O_4$, mittels konz. HCl erhalten. Das intermediär hierbei auftretende freie Chlor führt zur Bildung von Dichlormaleïns., was nur möglich ist, wenn ein p-Naphtochinon vorliegt. (Liebig's Ann. **286**. 27—57. 15/5. [20/3.] Marburg. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

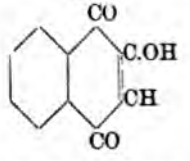
Th. Zincke und **P. Wiegand**, *III. Untersuchungen über α-α-Diketotetrahydronaphtylenoxyd.* Das von Zincke aus α-Naphtochinon mittels Chlorkalk erhaltene *α-α-Diketotetrahydronaphtylenoxyd* (kurz Diketonaphtylenoxyd) (I.), (F. 136°, weiße Nadeln aus h. A., verd. Essigs.; derbe Prismen aus Bzl.-Benzin) zeichnet sich durch eine gewisse Reaktionsfähigkeit aus.

1. Dasselbe wird durch h. W. in Isonaphtazarin (II.), durch Alkali in Oxy-

naphtochinon (III.) verwandelt, bei welchen beiden Rkk. wahrscheinlich zunächst Addition von W. unter Bildung der Verb. (IV.) stattfindet.

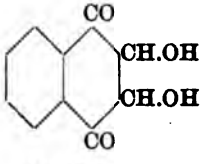
I. 

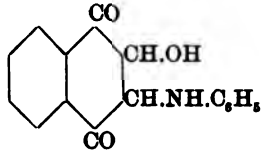
II. 

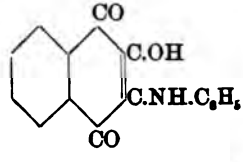
III. 

In der β-Naphtochinonreihe ist das entsprechende Additonsprod. bekannt.

2. Durch Anilin wird das Diketonaphtylenoxyd zunächst in das Additionsprod. V. verwandelt, welches leicht zwei Atome Wasserstoff verliert und ein Oxynaphtochinonderivat (VI.) liefert. Letzteres giebt mit Brom Isonaphtazarin.

IV. 

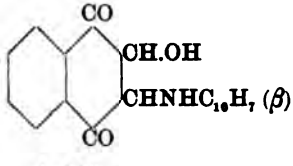
V. 

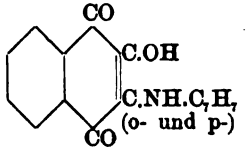
VI. 

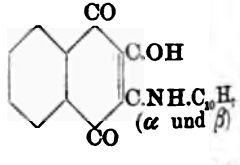
Verbb.: a. *β-Anilidooxy-α-diketotetrahydronaphtalin* (V.) (goldglänzende Nadeln aus h. A., **93**. I. 308). — b. *β-Anilidooxy-α-naphtochinon* (VI.) (F. 210°, tiefblaue Blätter oder Tafeln; ll. in Eg.; **93**. I. 308).

3. Von o- und p-Toluidin, α- und β-Naphtylamin lieferte mit dem Diketonnaphtylenoxyd nur das β-Naphtylamin ein Additionsprod., das *β-β-Naphtylamidooxy-α-diketotetrahydronaphtalin* (VII.), $C_{20}H_{15}NO_3$ (goldglänzende Nadeln, wl. in A.; kaum l. in Bzl., Ä.); die übrigen Amine gaben Derivate des Oxynaphtochinons, indem die zunächst entstehenden Additionsprodd. sehr unbeständig sind. Gegen Brom sind diese Verbb. beständiger als die Anilidoverbb., sie gehen weniger leicht in Isonaphtazarin über.

Verbb.: a. *β-p-Toluidooxy-α-naphtochinon* (VIII.), $C_{17}H_{13}NO_3$ (F. 188°, tiefblaue, glänzende Blättchen). — b. *β-o-Toluidooxy-α-naphtochinon* (VIII.) (F. 172°, tiefblaue, glänzende Blättchen). — c. *β-α-Naphtylamidooxy-α-naphtochinon* (IX.), $C_{20}H_{13}NO_3$ (F. 174°, fast schwarzblaue Blättchen aus h. 80%iger Essigs.). — d. *β-β-Naphtylamidooxy-α-naphtochinon*, (IX.), $C_{20}H_{13}NO_3$ (F. 178°, dunkelblaue Blättchen).

VII. 

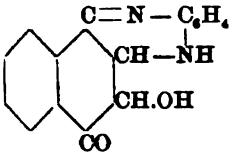
VIII. 

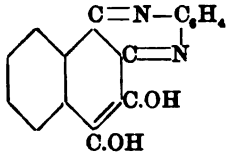
IX. 

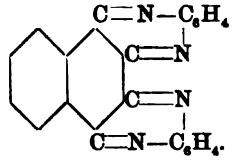
4. Mit o-Phenylendiamin liefert das Diketonnaphtylenoxyd drei Körper, nämlich: a. die Verb. X., $C_{16}H_{12}N_2O_2$ (braunrote Nadeln aus A.). — b. *α-β-Dioxynaphtophenazin* (*α-β-Oxynaphteurhodol*) (XI.), $C_{16}H_{10}N_2O_2$ (F. 241°, tiefblaues, krystallin. Pulver; wl. in Eg., A.). — c. *Naphtodiphenazin* (XII.), $C_{22}H_{12}N_4$ (F. über 275°; weifse Nadeln aus Eg.; zl. in Eg., Bzl.).

Zunächst entsteht die Verb. X., welche sehr leicht zwei Atome Wasserstoff verliert und in die Verb. XI. übergeht. Die Verb. XII. bildet sich aus dem Körper

XI., wobei man ein Zwischenprod. annehmen kann. Das Diazin (XII.) resultiert auch bei Einw. von o-Phenylendiamin auf Diketonaphtophenazin und ist ein Derivat des noch unbekannten 1,2,3,4-Tetraketohydronaphtalins.

X. 

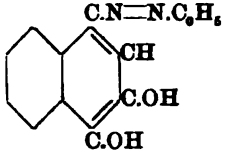
XI. 

XII. 

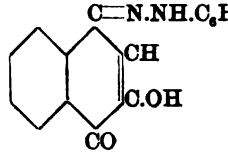
5. Die Einw. von Phenylhydrazin auf Diketonaphtylenoxyd erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{10}H_6O_2 + N_2H_3C_6H_5 = C_{10}H_6O_2(N_2HC_6H_5) + H_2O,$$

also zwischen einer Carbonylgruppe und dem NH_2 des Hydrazins. Die resultierende Verb. *Benzolazo-β-naphtohydrochinon* (*1-Benzolazo-3,4-dioxynaphtalin*), $C_{16}H_{12}N_2O_2$ (F. 214° unter Aufschäumen; hellrote, zähe Masse; l. in h. Bzl., h. A., Chlf.) tritt in Rkk. teils als Azoverb., teils als Hydrazon auf, so daſs derselben die Formeln:

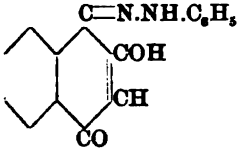


oder



zukommen. Wie bei den Azoverbb. des α-Naphtols bleibt es auch hier unentschieden, welche Formel der freien Verb. zukommt.

6. Durch Einw. von Phenylhydrazin auf Oxynaphtochinon entsteht *Oxynaphtochinonphenylhydrazon*:

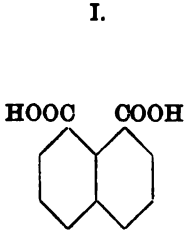


an dessen Hydrazonformel Vff., ungeachtet der Einwände von KOSTANECKI (**90**. I. 263), festhalten. Vff. glauben auch nicht, daſs dasselbe als Dioxyverb. in Rk. treten kann. Sämtliche Salze desselben enthalten 1 Äq. Metall u. die *Monacetylverbindung*, $C_{18}H_{14}N_2O_3$ (F. 173°, tiefrote, glänzende Nadeln aus h. A.), läſst sich leicht darstellen, was für ein Hydrazon spricht. Die Reduktion des Hydrazons führt zu Oxynaphtochinon. Die Monacetylverb. wird zu Anilin reduziert. Die Diacetylverb. giebt bei der Reduktion neben Acetanilid *Amidodioxynaphtalin*, $C_{10}H_5(OH)_2NH_2$ (1, 3, 4, NH_2 an 4) (F. 162° zu blauer Fl.; bei 130° violett; farblose Krystallwarzen). (LIEBIG's Ann. **286**. 58—89. 15/5. [20/3.] Marburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

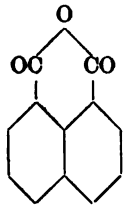
Giorgio F. Jaubert, *Untersuchungen über die Naphtalsäure (1,8-Naphtalindicarbonsäure) und ihre Derivate.* Durch Oxydation des Acenaphtens mit Kaliumdichromat und Eg. anfänglich bei 70—80°, später bei 125—130°, wird dasselbe in die theoretisch berechnete Menge *Naphtalsäure*, I., die letztere durch Erwärmen auf 180° in ihr Anhydrid, II., F. 274°, Nadeln aus HNO_3, unl. in W., wl. in Ä. und Bzl., übergeführt. Durch mehrfaches Eindampfen des Anhydrids mit wss. NH_3 entsteht *Naphtalimid*, F. 300°, wl. in A. und Bzl., welches durch Anilin in Phenylnaphtalimid übergeführt wird, dessen Lsg. in kalter H_2SO_4 eine blaue Fluoreszenz zeigt, dessen Kalium- und Natriumverbb. gut krystallisieren und mit Jodalkylen sich zu

Äthern umsetzen. Diese Äther kann man auch aus Naphtalimid und Alkylaminen erhalten. Der Methyläther schm. bei 205°, der Äthyläther bei 148°, der Phenyläther bei 202°, der Benzyläther bei 196°, der o-Tolyläther bei 214°. Hydroxylamin verwandelt das Anhydrid der Naphtals. in *Naphtaloxim*, III. oder IV., F. 284°, dessen

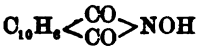
I.



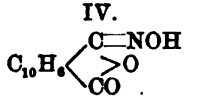
I.



III.

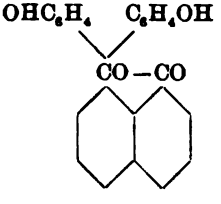


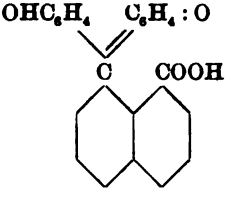
IV.

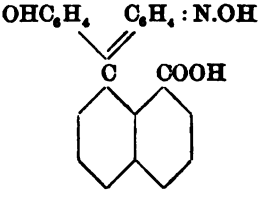


Kalium- und Natriumverbb. in W. l. sind, dessen Silbersalz ein krystallines Pulver bildet, dessen Methyläther bei 211°, dessen Äthyläther bei 160° schm. Mit Phenylhydrazin bildet das Naphtalsäureanhydrid *Naphtalphenylhydrazon*, F. 218,5°, dessen Acetylderivat bei 230°, dessen Benzoylderivat bei 235° schm. (Gaz. chim. ital. **25**. I. 245—54. 4/5. [2/4.] Rom. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

George F. Jaubert, *Über das Phenolnaphtaleïn*. Die Kondensation von Phenol mit Naphtalsäure gelingt nicht, wenn man konz. Schwefels., Zink- oder Zinnchlorid als Kondensationsmittel anwendet, dagegen geht sie leicht von statten mit Aluminiumchlorid. Man erhitzt 80 g Phenol, 20 g Naphtalsäureanhydrid und 50 g Aluminiumchlorid auf 160°. Nach 7 Stunden wird die Schmelze mit W. ausgekocht und der Rückstand in Natronlauge gel. Die tiefrote Lsg. wird mit HCl gefällt. Das Rohprodukt wird mit Ä. extrahiert. Aus der ätherischen Lsg. erhält man das Phenolnaphtaleïn amorph u. bei 120° schmelzend. Um es krystallinisch zu erhalten, wird es in absolut alkohol. Lsg. mit Tierkohle gekocht u. die Lsg. mit W. gefällt. Das Naphtaleïn scheidet sich als weifses, mikrokrystallinisches Pulver ab. F. über 200° (zers.). Es ist fast unl. in W., ll. in A., Ä., Eg. u. s. w. Es löst sich in Alkalien mit fuchsinroter Farbe, deren Nuance mehr ins Blau spielt, wie die der alkalischen Phenolphtaleïnlsg. Das Phenolnaphtaleïn besitzt die Formel I, während die roten Salze nach der Auffassung von BERNTHSEN durch Formel II ausgedrückt werden:







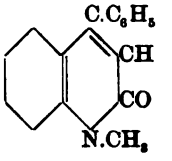
Mit Phosphorpentachlorid bildet Phenolnaphtaleïn bei fünfstündigem Erhitzen auf 150°. *Phenolnaphtaleïnchlorid*, F. 180°. Das *Phenolnaphtaleïnoxim* (III) erhält man durch Versetzen der alkalischen Lsg. des Naphtaleïns mit Hydroxylamin. Kaum gefärbtes, krystallinisches Pulver, F. 220°. Unl. in W., wl. in Eg., swl. in A.; löst sich in Alkalien mit gelbbrauner Farbe. Also auch hier findet sich die FRIEDLÄNDER'sche Regel bestätigt, dafs solche Phtaleïne mit Hydroxylamin reagieren, deren Übergang in ein „chinoïdes" Salz beim Lösen in Alkalien durch einen charakteristischen Farbenumschlag sich erkennen läfst. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 991—94. 13/5. [27/4.] Rom. Istituto Chim. della R. Univ.) MEYER.

A. Haller u. J. Minguin, *Über die reduzierenden Eigenschaften der Natriumalkoholate bei hoher Temperatur.* Die Einw. von Natriumalkoholat, welche früher von Vff. beim Campher untersucht war, wurde auf andere Verbb. ausgedehnt. — *Desoxybenzoïn.* Durch 24 stündiges Erhitzen von 3 g dieser Verb. mit 30 g absol. A. und 0,4 g Na auf 200—210° (Rohr) wurde *Stilben*, $C_6H_5CH{=}CH.C_6H_5$, Blättchen, F. 118—120°, erhalten. SUDBOROUGH gewann beim Erhitzen auf 160° bei dieser Rk. Hydroxydibenzyl, $C_6H_5.CHOH.CH_2.C_6H_5$. — *Benzophenon.* Bei der gleichen Rk. entstand hier Benzhydrol, F. 67—68°. — *Anthrachinon* giebt beim Erhitzen mit der Natriumalkoholatlsg. Anthracen, F. 207—208°. Bei Anwendung von Natriumamylat entsteht neben Anthracen ein Öl, K. 190—200°, welches der Amyläther, $C_5H_{11}—O—C_5H_{11}$, war. — Bei der Einw. von Natriumäthylat auf Acetophenon entstand eine Fl., welche die Eigenschaften des Phenylmethylcarbinols zeigte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1105—6. [20/5.*].) HESSE.

W. Koenigs und **Georg Jaeglé**, *Über γ-Phenyl-p-methoxychinaldin und eine neue Bildungsweise der γ-Phenylchinaldinsäure.* Das Apochinen ist ein Derivat des γ-Phenyl-p-oxychinolins. Nach mehreren vergeblichen Verss. zur Darstellung dieses letzteren Körpers erreichen Vff. ihr Ziel nur zum Teil auf folgendem Wege. Ein mit gasförmiger HCl behandeltes Gemenge von Acetophenon und Paraldehyd wird nach zweitägigem Stehen zu einer Mischung von p-Anisidin, Nitrobenzol und konz. HCl gegeben, dann wird auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsprod. wird filtriert, ausgeäthert, der Rückstand alkalisch gemacht und die Basen in Ä. aufgenommen. Die aus dem abdestillierten Ä. zurückbleibenden Basen werden durch Dest. mit Dampf vom p-Anisidin befreit, angesäuert, mit Natriumnitrit behandelt u. ausgeäthert und so die sekundären Basen entfernt. Dann wird abermals der Rückstand alkalisch gemacht und demselben durch Ä. eine Base entzogen, welche mit überhitztem Dampf bei 160° destilliert wird. Diese Base ist *γ-Phenyl-p-methoxychinaldin*, F. 76°, dessen Salze in Lsgg. Fluoreszenz zeigen, dessen Chlorhydrat bei 205,5°, dessen Sulfat bei 201°, dessen Nitrat bei 169—170°, dessen Pikrat bei 185 bis 190°, dessen Platindoppelsalz bei 232—234° schm. Durch Oxydation des Phtalons oder der Benzylidenverb. dieses Chinaldins könnte man die entsprechende Chinaldins. und aus letzterer das γ-Phenyl-p-methoxychinolin darstellen. Durch HBr wird das γ-Phenyl-p-methoxychinaldin beim Kochen in Brommethyl und *γ-Phenyl-p-oxychinaldin*, F. 248°, gespalten, das Sulfat der letzteren Base schm. gegen 250°, das Platindoppelsalz derselben, F. 196—200°, verliert bei 140—150° $2H_2O$. — Durch Erhitzen der Benzoylakrylsäure mit Anilin, Nitrobenzol und HCl gelingt es Vff., *γ-Phenylchinaldinsäure*, F. 169° (statt 171°), deren Platindoppelsalz bei 233—234° schm., darzustellen. Durch Erhitzen dieser S. auf 180—190° entsteht durch Verlust von CO_2 *γ-Phenylchinolin* (identifiziert in Form der Platindoppelsalze, F. 244°). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1046—50. 13/5. [2/5.] München. Chem. Lab. k. Akad. d. Wissensch.) FROMM.

W. Koenigs u. **Franz Meimberg**, *Über einige Derivate des γ-Phenylchinaldins und γ-Phenylchinolins.* Das Anilid des Benzoylacetons mit 6 Tln. reiner H_2SO_4 auf dem Wasserbade erhitzt, liefert *γ-Phenylchinaldin* in einer Ausbeute von 50% vom Benzoylaceton; die Oxydation des Phtalons dieser Base mittels essigsaurer Chromsäurelsg. ergiebt γ-Phenylchinaldinsäure, die letztere beim Erhitzen unter Verlust von CO_2 *γ-Phenylchinolin*. *Salze des γ-Phenylchinaldins*: das Chlorhydrat, F. 218 bis 220°, ist ll. in W., wl. in A., das Sulfat, F. 236°, ist wl. in W., das Pikrat, F. 205—206°, bildet Nadeln aus A., das Quecksilberchloriddoppelsalz schm. bei 202°, das Chlorkadmiumdoppelsalz bei 208—210°, das Chlorzinkdoppelsalz bei 197°, das Jodmethylat bei 205°, das Platinchloriddoppelsalz des Chlormethylats bei 245°. — *Salze des γ-Phenylchinolins:* das Sulfat, F. 195—196°, ist ll. in W., das Pikrat schm.

bei 224°, das Chlorhydrat, F. 96—97°, giebt Doppelsalze mit Chlorzink, F. 115—120°, mit Chlorkadmium, F. 120—122°, mit Quecksilberchlorid, F. 197—199°. Das Jodmethylat schm. bei 222°, das Platinsalz des Chlormethylats bei 253°. Läfst man die Lsg. des Chlormethylats in eine auf 0° abgekühlte alk. Lsg. von rotem Blutlaugensalz fliefsen, so entsteht *γ-Phenylmethylchinolon* (s. nebenstehende Formel), rhombische Krystalle, F. 143—144°, welches von Chamäleonlsg. nur schwer angegriffen wird und auch bei der Oxydation mit verd. HNO_3 oder unterbromigsaurem Natrium keine Benzoës. liefert. Dagegen gelingt es, durch Behandlung des γ-Phenylchinolinmethylsulfats mit schwefelsaurer Permanganatlsg. 34% der berechneten Menge an Benzoës. zu isolieren.



Bei der Sulfurierung des γ-Phenylchinolins mit rauchender H_2SO_4 entstehen hauptsächlich zwei isomere Monosulfosäuren. Bei dem Verschmelzen ihrer Kalisalze mit Ätzkali kann die Bildung von *α-Phenolchinolin* mit Sicherheit konstatiert werden, auch *β-Phenolchinolin* scheint vorhanden zu sein, nicht aber γ-Phenolchinolin. — Durch Reduktion des γ-Phenylchinolins mit Zinn und konz. HCl in alkoh. Lsg. entsteht das Gemenge zweier Zinndoppelsalze. Die aus demselben abgeschiedenen Basen werden über ihre Sulfate getrennt und erweisen sich als γ-Phenylchinolin und *γ-Phenyltetrahydrochinolin*, F. 74°, dessen Chlorhydrat bei 140° sublimiert, bei 193 bis 194° schm. und mit $1 H_2O$ krystallisiert, dessen Sulfat bei 158°, dessen Platindoppelsalz bei 215°, dessen Pikrat bei 183° schmilzt. Das Phenyltetrahydrochinolin giebt $^1/_7$ der theoretischen Ausbeute an Benzoësäure bei der Oxydation mit Permanganat und H_2SO_4, sein Acetylderivat schmilzt bei 120°, sein Benzoylderivat bei 147° das Pikrat seiner Monomethylverb. bei 222—224°, sein Nitrosamin, F. 72°, wird durch alkoh. HCl in *γ-Phenyl-p-nitrosotetrahydrochinolin*, F. 199,5°, das letztere durch Kochen mit HCl in *γ-Phenyl-p-amidochinolin*, F. 205°, dessen Pikrat bei 233 bis 234°, dessen Platindoppelsalz bei 260° noch nicht schm., übergeführt. — Analog reduziert, bildet das γ-Phenylchinaldin *γ-Phenyltetrahydrochinaldin*, F. 66—67°, dessen Chlorhydrat bei 221°, und dessen Nitrosamin bei 97—98° schm. — Aus p-Anisidin u. Benzoylaceton entsteht bei 150° das *p-Anisidid des Benzoylacetons*, F. 107—108°, welches durch Kochen mit verd. SS. in seine Komponenten gespalten wird u. nicht zur Ringschliefsung gebracht werden konnte, vermutlich weil eine Sulfogruppe beim Erwärmen mit H_2SO_4 an dasjenige Kohlenstoffatom tritt, welches mit dem den Stickstoff tragenden Kohlenstoffatom benachbart und durch doppelte Bindung verknüpft ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1038—46. 13/5. [2/5.] München. Chem. Lab. k. Akad. d. Wissensch.) FROMM.

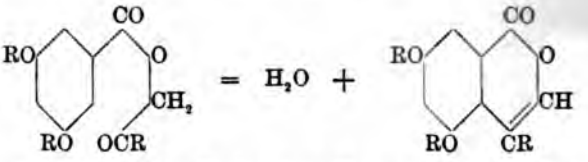
Ad. Claus und **F. Wolf**, *o-ana-Dibromchinolin*. Durch die in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Rkk. wird erwiesen, dafs das von CLAUS u. GEISLER aus den o-ana-Dibromchinolin dargest. Nitroprod. als *p-Nitro-o-ana-dibromchinolin* anzusprechen ist; denn dasselbe geht durch Reduktion mit Zinnchlorür und HCl in das *p-Amido-o-ana-dibromchinolin*, F. 162°, über, welches ein wenig beständiges Chlorhydrat, kein Jodmethylat u. ein Platindoppelsalz in Form eines gelben Nd. liefert und über die Diazoverb. in *o-p-ana-Tribromchinolin*, F. 159°, verwandelt werden kann. — Durch Kochen mit Brom in Chlf.-Lsg. wird das o-ana-Dibromchinolin nicht weiter bromiert, bei diesem Verf. wird der gröfste Teil des Ausgangsmaterials nicht angegriffen u. nur ein geringer Teil in ein Prod. F. 230—240° verwandelt. Durch das Bromierungsverf. nach CLAUS u. COLLISCHONN wird das o-ana-Dibromchinolin in die von CLAUS u. HEERMANN als o-ana-p-Tribromchinolin bezeichnete Verb. übergeführt, welche in Wahrheit *o-ana-β-Tribromchinolin* ist. Durch Salpeter-Schwefels. wird das o-ana-β-Tribromchinolin bei nicht zu lange dauernder Einw. zu einem ge-

ringen Teil in ein Nitroprod., F. 195—196°, wahrscheinlich das p-Nitroderivat, umgewandelt. Dies Prod. geht in die alkoh. Lsg.; das vom A. ungel. bleibende ist ein Gemenge vom Ausgangsmaterial mit einer neuen Verb. F. 236°, welche wahrscheinlich ein dichinolylartiges Kondensationsprod. ist. (J. pr. Chem. **51**. 490—97. 6/5. Freiburg i. B. Univ.-Lab.) FROMM

Ad. Claus und **Arn. Caroselli**, *o-p-Dibromchinolin*. Das o-p-Dibromchinolin, F. 101°, wird aus o-p-Dibromanilin gewonnen, sein Chlorhydrat schm. bei 202°, sein Platindoppelsalz zers. sich bei 289°. Bei der Nitrierung in H_2SO_4-Lsg. liefert das o-p-Dibromchinolin ein Mononitroprod., welches sich durch die vorliegende Unters. als *ana-Nitro-o-p-dibromchinolin* erweist. Dies Nitroprod. schm. bei 159°, liefert ein leicht zersetzliches Chlorhydrat und eine Platindoppelverb., welche sich bei 281° schwärzt. Durch Reduktion mit Zinnchlorür u. HCl bei bestimmter Konz. geht das Nitroprod. in *ana-Amido-o-p-dibromchinolin*, F. 178—180°, über, welches auch durch direkte Bromierung des ana-Amidochinolins entsteht, welches merkwürdigerweise ein Jodmethylat, F. 238°, liefert, dessen Chlorhydrat sich gegen 216° zers., dessen Platindoppelverb. sich bei 275° schwärzt, dessen Zinndoppelsalz bei 325—330° unter Zers. schm. Über die Diazoverb. wird das Amidodibromchinolin in *o-p-ana-Tribromchinolin*, F. 159°, welches schon auf verschiedenen Wegen gewonnen wurde, übergeführt und somit die Konstitution der beschriebenen Verbb. als ana-Verbb. erwiesen. Das Chlorhydrat des o-p-ana-Tribromchinolins ist sehr zersetzlich, seine Platindoppelverbb. zers. sich bei 254°. — Die bisher als o-p-γ-Tribromchinolin bezeichnete Verb. ist nach den Unterss. von CLAUS und HOWITZ (**94**. II. 557) als *o-p-β-Tribromchinolin* anzusprechen. Die Prod. entstehen durch direkte Bromierung des o-p-Dibromchinolins in sd. Chlf. oder durch Bromierung der o-Chinolinsulfons. in heifsem W. u. schm. bei 169°. Bei der Nitrierung liefert dieses Tribromchinolin ein konstant schm. Mischprod., F. 208—209°, welches durch sd. A. in zwei Prodd. gespalten wird. Das wl. Prod. ist das bereits bekannte *ana-Nitro-o-p-β-tribromchinolin*, F. 215°, der in A. leichter l. Teil ist trotz seines konstanten F. 195° ein Gemenge von dem ana-Nitroderivat und wenig Tribromchinolin. Kocht man das o-p-β-Tribromchinolin längere Zeit mit der berechneten Menge HNO_3 u. einem grofsen Überschufs von H_2SO_4, oder kocht man das ana-Nitro-o-p-β-tribromchinolin mit H_2SO_4, so entsteht *Hexabromdichinolyl*, F. 239°. Das o-p-ana-Tribromchinolin wird durch Brom in Chlf.-Lsg. nicht weiter bromiert, erst durch Erhitzen seines bromwasserstoffsauren Dibromids im Rohr auf 200° wird es zum Teil in *o-p-ana-β-Tetrabromchinolin*, F. 205°, übergeführt in dieselbe Verb., welche von CLAUS und REINHARD (**94**. II. 212) fälschlich als o-p-ana-β-Tetrabromchinolin bezeichnet worden ist. (J. pr. Chem. **50**. 477—90. 6/5. [Februar] Freiburg i. B. Univ.-Lab.) FROMM.

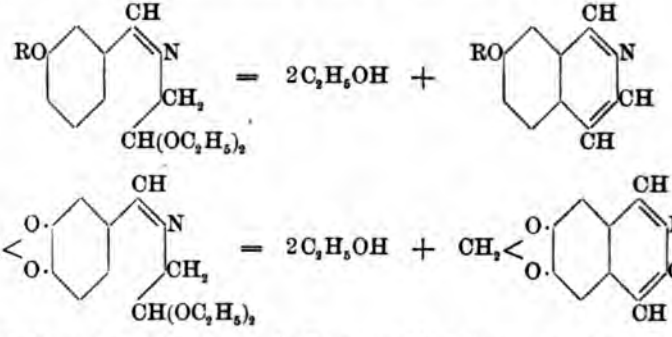
A. Ladenburg, *Über das Methyltetrahydrochinolin (Kairolin) und das Tetrahydrochinolinmethylat*. Vf. stellte diese in der Litteratur als verschieden beschriebenen Körper (**85**. 21) nach dem angegebenen Verf. dar und fand, dafs sie identisch sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1171—73. 27/5. [8/5.].) SCHMITZ-DUMONT.

Paul Fritsch, *I. Synthesen in der Isochinolinreihe*. (1. Abhandlnng.) In einer früheren Abhandlung (**93**. 1. 701) zeigte Vf., dafs die Befähigung der Acetolester gewisser aromatischer SS., durch konz. H_2SO_4 zu Isocumarinderivaten kondensiert zu werden, abhängig ist von dem Vorhandensein kondensationsfördernder Gruppen. So liefs sich der Acetolester der Gallussäure in ein Isocumarinderivat umwandeln. Auch die Acetol- und allgemein die 1,2-Ketolester der s-Dioxybenzoësäure, sowie der entsprechend alkylierten Säure sind kondensationsfähig, so dafs sich die allgemeine Formel ergiebt:



Der kondensationsfördernde Einfluſs von Hydroxyl-, resp. Alkyloxylgruppen in einer bestimmten Stellung zu jener Methenyl-(CH)-gruppe, deren H bei dem Ringschluſs abgespalten werden soll, macht sich auch bei den entsprechenden Acetalaminderivaten geltend. In Betracht kommen hierbei: m-Oxybenzaldehyd, Protokatechualdehyd, o-Dioxybenzaldehyd (1,2,3), Gentisinaldehyd (1,2,5) und die Alkylderivate derselben. Geprüft wurden der m-Oxybenzaldehyd und seine Alkyläther und das Piperonal, und zeigten sich deren Acetalaminderivate für die Isochinolinkondensation geeignet.

Als Kondensationsmittel eignet sich eine Schwefels. von 76,5, resp. 72,6% H_2SO_4-Gehalt, und verläuft die Kondensation nach den Gleichungen:



Die Kondensation findet in p-Stellung zu dem bezw. zu einem der Substituenten statt.

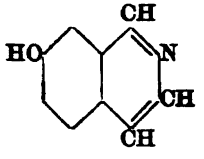
Experimenteller Teil: I. Substituierte Benzalacetalamine: 1. *m-Oxybenzalacetalamin*, $HO.C_6H_4.CH{:}N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$ (F. 71°, schneeweiſse Nädelchen aus Lg.; ll. in A. etc.). — 2. *m-Methoxybenzalacetalamin*, $CH_3O.C_6H_4.CH{:}N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$ (K. 222° bei 50 mm; D^{20}_4. 1,0345; n_D = 1,5178, wasserklare Fl.). — 3. *m-Äthoxybenzalacetalamin*, $C_{15}H_{23}NO_3$ (K. 228,5° bei 50 mm; D^{20}_4. 1,0175; n_D = 1,5131, wasserklare Fl.). — 4. *Piperonalacetalamin*, $C_{14}H_{19}NO_4$ (K. 238,5° bei 50 mm; D^{20}_4. 1,1106; n_D = 1,5283. — Die Benzalacetalamine wurden nahezu quantitativ durch Erhitzen (Wasserbad) der betreffenden Aldehyde mit Acetalamin (geringer Überschuſs) erhalten.

II. Substituierte Isochinoline. 1. *B-2-Oxyisochinolin* (I.), C_9H_7NO (F. 226—227°, glänzende Blättchen aus A.; ll. in SS. und Alkalien; unl. in Alkalicarbonaten), aus m-Äthoxybenzalacetalamin mittels Schwefels. von am besten 76,5% H_2SO_4 zunächst bei 0° (1 Tag) dann bei Zimmertemperatur (2—3 Tage).

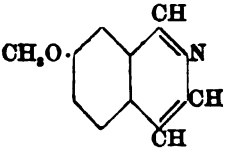
Geringere oder stärkere Konzentration von H_2SO_4 führt zu geringeren Ausbeuten. Derivate: *Chlorhydrat*, (F. 181—190°, nadelförmige Prismen aus A.). — *Platindoppelsalz*, $(C_9H_7NO)_2H_2PtCl_6$ (F. 252° unter Aufschäumen; rötlichgelbe Nadeln). — 2. *B-2-Methoxyisochinolin* (II.), $C_{10}H_9NO$ (F. 49°, Nädelchen aus Lg.; K. 194—195° bei 50 mm; verd. saure Lsg. mit blauvioletter Fluoreszenz), mittels Schwefels. von 76,5% H_2SO_4. — Derivate u. a.: *Chlorhydrat* (F. 221°, Prismen aus A.). — *Platindoppelsalz*, $(C_{10}H_9NO)_2H_2PtCl_6$ (fleischfarbene Nadeln, F. 235—236° unter Zers.). —

3. *B-2-Äthoxyisochinolin*, $C_{11}H_{11}NO$ (F. 7—9°; K. 199° bei 50 mm; verd. saure Lsg. mit blauvioletter Fluoreszenz) mittels 76,5%ig. H_2SO_4; Derivate u. a.: *Chlorhydrat*, (F. 223°, filzige Nadeln aus A.). — *Platindoppelsalz*, $(C_{11}H_{11}NO)_2H_2PtCl_6$ (F. 245°, hellfleischfarbene Nädelchen aus h. W.). — 4. *B-2,3-Methylendioxyisochinolin* (III.), $C_{10}H_7NO_2$ (F. 124°; K. 214—216° unter geringer Zers. bei 50 mm; filzige Nadelwarzen aus Lg.), aus Piperonalacetalamin mittels 72%ig. H_2SO_4; Derivate: *Chlorhydrat*, (F. ca. 250° unter Zers.). — *Platindoppelsalz*, (F. 243° unter Zers.; goldglänzende Nadeln; verd. saure Lsg. mit grüner Fluoreszenz).

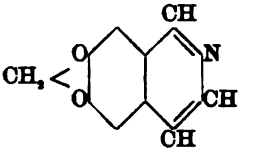
I.



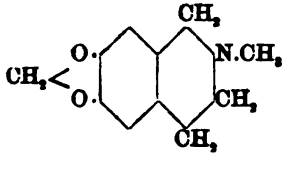
II.



III.



III. Tetrahydrierte substituierte Isochinoline. Die Reduktion der substituierten Isochinoline geschah teils mittels Natrium in absol.-alkoh. Lösung, teils mittels Sn und HCl. Die aus B-2-Methoxy- und Äthoxyisochinolin und deren Jodalkyladditionsprodd. erhaltenen Tetrahydrobasen sind wasserhelle, unter 50 mm Druck unzersetzt sd. Fll. Sie fluoreszieren nicht und geben meist in prismatischen Nadeln krystallisierende Chlorhydrate. Vf. stellte in zwei Tabellen die physikalischen Eigenschaften dieser Basen, die FF. ihrer Salze und die Analysenresultate zusammen. — Verbb.: 1. *B-2-Methoxytetrahydroisochinolin* (K. 184—186° bei 50 mm). — 2. *B-2-Methoxy-n-methyltetrahydroisochinolin* (F. 179°). — 3. *B-2-Methoxy-n-äthyltetrahydroisochinolin* (F. 188—189°). — 4. *B-2-Äthoxytetrahydroisochinolin* (F. 194—195°). — 5. *B-2-Äthoxy-n-methyltetrahydroisochinolin* (F. 187—188°). — 6. *B-2-Äthoxy-n-äthyltetrahydroisochinolin* (F. 197—198°). — 7. *B-2,3-Methylendioxy-n-methyltetrahydroisochinolin* (F. 60—61°, vierseitige, tafelförmige Krystalle aus Lg.), aus dem Jodmethylat des Körpers III. (s. o.) mittels Sn und HCl u. Entfernen des Zinns mittels H_2S; identisch mit Hydrohydrastinin.



IV. Synthese des Hydrastinins. Nachdem durch Vergleich der Eigenschaften des zuletzt erwähnten Körpers (F. 60—61°) mit dem Hydrohydrastinin (FREUND) die Identität beider festgestellt war, wurde durch Oxydation des synthetisch erhaltenen Körpers mit $K_2Cr_2O_7$ u. H_2SO_4 in Übereinstimmung mit dem Verhalten des Hydrohydrastinins (FREUND) Hydrastinin (F. 117°) synthetisch erhalten.

V. Beweis, daſs die Kondensation in p-Stellung zu dem bezw. einem der Substituenten stattfindet. Dieser Beweis ist für das Kondensationsprod. des Piperonalacetalamins durch den Nachweis der Identität der synthetischen Tetrahydrobase mit dem Hydrohydrastinin (s. o.) erbracht. Daſs auch bei der Kondensation des m-Oxy- und der m-Alkyloxybenzalacetalamine das in p-Stellung befindliche Wasserstoffatom abgespalten wird, wurde dadurch festgestellt, daſs beim teilweisen Aboxydieren des stickstoffhaltigen Kernes eine β-substituierte Phtalsäure resultiert. (LIEBIG's Ann. **286**. 1—26. 15/5. [20/3.] Marburg. Chem. Univ.-Lab.)

WACHTER.

J. Herzig, *Studien über Quercetin und seine Derivate* (XI. Abhandlung). Nach einer längeren Polemik gegen die Einwände von C. LIEBERMANN (**95**. I. 883) beschreibt Vf. einige neue Derivate. Dibromtetraäthylquercetin, welches sich durch Anhydrid und Natriumacetat nicht mehr acetylieren läſst, wird durch Essigsäure-

anhydrid u. Chlorzink in *Dibromacetyltetraäthylquercetin*, F. 154—157°, übergeführt, welch' letzteres zum Ausgangsmaterial wieder verseift werden kann. — Gelbes Äthyleuxanthon in Eg. mit Brom behandelt, liefert *Dibrommonoäthyleuxanthon*, F. 205 bis 207°, welches sich zwar acetylieren läfst und dabei *Dibromäthylacetyleuxanthon*, F. 186—190°, liefert, aber nicht weiter alkyliert werden kann. (Monatshefte f. Chemie **16**. 312—20. 18/5. [4/4.*]. Wien I. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

A. Schneegans und **J. E. Gerock**, *Über Gaultherin, ein neues Glykosid aus Betula lenta L.* Dasselbe wurde bereits 1844 von W. PROCTER jun. in Betula lenta entdeckt. In der Rinde präexistiert kein fertiges Öl, allein das Glykosid wird bereits bei Ggw. von konz. A. zers.; denn ältere alkoh. Tinktur zeigt den Geruch des Gaultheriaöls. Zur Darst. des Gaultherins extrahierten Vff. die Rinde mit alkoh. Bleiacetatlösung, entfernten das überschüssige Pb durch H_2S, engten die Tinktur ein, nahmen mit A. auf u. versetzten die helle Lsg. mit dem mehrfachen Vol. Ä. Die klebrige M. wurde mit A. aufgenommen u. die Lsg. verdunsten gelassen, worauf sich prismatische Krystalle ausschieden, die gereinigt wurden. Gaultherin ist linksdrehend, l. in W., A. u. konz. Essigsäure, unl. in Ä., Chlf., Aceton u. Bzl. Bei 100° wird es, ohne zu schm., zers. Beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren spaltet es sich in Zucker und Salicylsäuremethylester (Wintergrünöl):

$$C_{14}H_{18}O_8 = C_6H_{12}O_6 + C_6H_4(OH)COOCH_3 + H_2O.$$

Das Ferment der Rinde haben die Vff. nicht unters. Auch in Spiraea ulmaria L. haben Vff. ein Salicylaldehydglykosid entdeckt, das noch näher unters. werden soll. (Journ. d. Pharm. v. Elsafs-Lothr. 1895. Nr. 2; Apoth.-Ztg. **10**. 258.) HEFELMANN.

M. Scholtz, *Über den Aldehyd der Piperinsäure.* Dieser Aldehyd, $CH_2O_2:C_6H_3.CH:CH.CH:CH.CHO$, wurde erhalten durch Kondensation von Piperonylakroleïn mit Acetaldehyd, rote Blättchen, F. 89—90°, giebt mit konz. H_2SO_4 blutrote Färbung; Phenylhydrazon dieses Aldehyds, aus Eg. umkrystallisiert, rote Nadeln, schwärzt sich bei 180°, F. 190—192°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1368—69. 10/6. [28/5.] Chem. Inst. d. Univ. Breslau.) SCHMITZ-DUMONT.

Ferdinand Roques, *Über das krystallisierte Cinchonicin.* Das Cinchonicin, welches bisher nur in harziger Beschaffenheit gewonnen wurde, hat Vf. krystallisiert erhalten. Es wurde gewonnen durch Erhitzen des neutralen Cinchoninsulfats auf 130° und Reinigung mittels des Oxalats. Die Lsg. des Oxalats in W. wurde mit KOH behandelt und mit Ä. erschöpft. Die äther. Lsg. ergiebt beim einfachen Verdunsten ein öliges Prod. Leitet man aber beim Abdampfen der äther. Lsg. einen H-Strom durch dieselbe, so erhält man das Cinchonicin krystallinisch, trikline Prismen, welche sich an der Luft schnell verändern, F. 49—50°, $[\alpha]_D = +48{,}25$ (absol. A. als Lösungsmittel). Das Cinchonicin ist l. in Bzl., Toluol, Aceton, Chlf., absol. A., aus diesen Lsgg. konnte es nicht krystallisiert zurückgewonnen werden. In W. geworfen, verwandelt es sich in ein Öl. — Das Cinchonicin bildet mit $ZnCl_2$ und $CdCl_2$ die Doppelverbb. $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.ZnCl_2 + 2H_2O$ und $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.CdCl_2$, welche durch Lsg. der krystallisierten Base in eine chlorwasserstoffsaure Lsg. von $ZnCl_2$ resp. $CdCl_2$ erhalten werden. — *Chlormethylat des Cinchonicins*, $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3Cl$, entsteht in farblosen Nadeln beim Zusatz von CH_3Cl zu einer Lsg. der Base in wasserfreiem Ä. — Jodmethylat, aus äther. Lsg. beim Zusatz eines Tropfens W. als weifser Nd. entstehend. — Bromäthylat, $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Br$, bildet sich wie das Chlormethylat, die Krystalle sind diesem Prod. ähnlich. — Jodäthylat veränderlicher als das Jodmethylat. — Bromhydrat und Chlorhydrat konnten nicht nach dem von HESSE angegebenen Verf. für das Jodhydrat (Umsetzung des Cinchonicinoxalats mit KCl oder KBr) dargestellt werden. — Eine gleiche Unters. soll mit dem Chinicin angestellt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1170—73. [27/5.*].) HESSE.

A. Michaelis, *Über die Einwirkung anorganischer Chloride auf Piperidin und aliphatische Amine.* (Vgl. **95**. I. 683.) SCl_2 reagiert mit den genannten Substanzen unter Bildung der entsprechenden Monothioverbb. — *n-Monothiopiperidin*, $(C_5H_{10}N)_2S$, lange durchsichtige Prismen, F. 74°, eigentümlich, etwas scharf riechend, ll. in Ä., h. A., unl. in W. Zur Darst. werden 4 Mol. Piperidin in absolut äth. Lsg. mit einer gleichen Lsg. von SCl_2 tropfenweise unter guter Kühlung versetzt; man filtriert von dem ausgeschiedenen Piperidinchlorhydrat ab u. krystallisiert den Rückstand der Ä.-Lsg. aus h. A. um. Die Verb. wird von W. und Alkalien auch beim Kochen nicht angegriffen, von SS. klar gel., dann unter Abscheidung von S u. SO_2 zers. (Die Dithioverb. ist unl. in SS.) — $(C_5H_{10}N)_2S.H_2PtCl_6$, schokoladenbrauner Nd., etwas l. in h. A. — *Pikrat*, $(C_5H_{10}N)_2S.2C_6H_2(NO_2)_3OH$, goldgelbe Nädelchen, F. 144—145°. — *n-Thionylpiperidin*, $(C_5H_{10}N)_2SO$, weiße Blättchen, F. 46°, ll. in Ä., PAe., erhalten durch Einwirkung von $SOCl_2$ auf Piperidin, beide gel. in PAe.; W., Alkalien und SS. zers. es zu SO_2 und Piperidin. An der Luft geht es unter Aufnahme von W. über in $C_5H_{10}NH$, SO_2, Schwefligsäure Piperidin, weiße kleine Nadeln, F. 70°, entsteht auch durch Einleiten von SO_2 in äther. Lsg. von Piperidin, ist aufzufassen als *eine Thionaminsäure*, $C_5H_{10}N.SO_2H$.

n-Thiodiäthylamin, $[(C_2H_5)_2N]_2S$, sehr schwach gelbliche Fl., K_{15}. 84—86°, Geruch eigentümlich nach SCl_2, wird erhalten analog oben; W. u. Alkalien wirken kaum auf die Verb., verhält sich gegen SS. wie die Piperidinverb., entsteht auch, wenn das Reaktionsprod. des Diäthylamins mit S_2Cl_2 im Vakuum dest. wird, $[(C_2H_5)_2N]_2S_2 = [(C_2H_5)_2N]_2S + S$. — *n-Thionyldiäthylamin*, $[(C_2H_5)_2N]_2SO$, hellgelbe, dunkelwerdende Fl., $K._{97-98}$. 118°, D^{15}. 0,9854, erhalten analog der Piperidinverb., verhält sich gegen W., Alkalien, SS. wie die Piperidinverb.

Tripiperidin-n-phosphinoxyd, $(C_5H_{10}N)_3PO$, *(Phosphorylpiperidin)*, große, durchsichtige Blätter, F. 75—76°, fast unl. in W., ll. in Ä. u. A.; wird erhalten durch Zutropfen von 1 Mol. $POCl_3$ zu 6 Mol. Piperidin unter guter Kühlung, Erhitzen des Gemisches, bis es zu einer gleichmäßigen Fl. geschmolzen, Versetzen der erkalteten Fl. mit W., Ausschütteln des abgeschiedenen Öles mit Ä., Entfärben des Ä.-Extraktes mit Tierkohle u. Abdestillieren des Ä. Das rückständige Öl erstarrt im evakuierten Exsikkator zu einer Krystallmasse. Diese basische Verb. l. sich in SS., wird aus der Lsg. durch viel W. abgeschieden. $(C_5H_{10}N)_3PO.3HCl$ lange, feine, durchsichtige Nadeln, sehr hygroskopisch. $(C_5H_{10}N)_3PO.3H_2PtCl_6 + 6H_2O$, große, orangefarbene Nadeln. $[(C_5H_{10}N)_3PO]_2.HgCl_2$, kleine, weiße Nadeln, F. 105°. — In analoger Weise wirkt $POCl_3$ auf primäre und sekundäre Amine unter Bildung von Phosphorylverbb. u. n-Oxychlorphosphinen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1012—19. 13/5. [2/5.] Chem. Inst. Universität Rostock.) SCHMITZ-DUMONT.

M. Scholtz, *Über einige Kondensationsprodukte des Piperonylakroleïns u. über künstliche Piperine* (vgl. LADENBURG, **95**. I. 59). *α-Methylpiperinsäure*, $CH_2O_2:C_6H_3.CH:CH.CH:C<\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}$, erhalten durch Erhitzen von Piperonylakroleïn, propionsaurem Na und Propionsäureanhydrid, kleine, aus feinen, gelben Nadeln bestehende Warzen, F. 208—209°, sublimiert, ll. in A., Ä., Aceton, h. Eg., swl. in Bzl., unl. in Lg. und CS_2. Diese Verb. und ihre Homologen geben wie die Piperins. mit konz. H_2SO_4 blutrote Färbung. Na-Salz, swl. in k. W., unl. in A.; Ca-, Ba-, Mg-, Co-, Ni-, Cu-Salz, krystalline Ndd., Ag-Salz, gelber, amorpher Nd. — *α-Äthylpiperinsäure*, $C_{14}H_{14}O_4$, analog der vorigen Verb., erhalten aus Piperonylakroleïn, normalem Na-Butyrat und dem Anhydrid dieser S., gelbe Nadeln, F. 179°, sublimiert in Nadeln, zeigt die gleichen Eigenschaften wie die Methylverb. — *α-Isopropylpiperinsäure*, $C_{15}H_{16}O_4$, analog der vorigen Verb., erhalten mit isovaleriansaurem Na und Essigsäureanhydrid, schwärzt sich bei 240° und verkohlt, ohne zu schmelzen. — *α-Phenyl-*

piperinsäure, $C_{12}H_{14}O_4$, erhalten mit phenylessigsaurem Na und Essigsäureanhydrid, Nadeln, F. 208—209°, unterscheidet sich von den vorhergehenden SS. durch die Löslichkeit des K- und Na-Salzes in A. — *Piperonylenmalonsäure*, $CH_2O_2 : C_6H_3.CH : CH.CH : C(CO_2H)_2$, erhalten aus Piperonylakroleïn, Malons. und Eg. (bei Anwendung von Essigsäureanhydrid tritt CO_2-Abspaltung ein), ziegelrote, kleine Nadeln, F. 205—206°, wl. in W., l. in h. A.; Ca-Salz, mkr. Nadeln; Ag-Salz, gelber, krystalliner Nd., etwas l. in h. W. Die S., über F. erhitzt, geht unter CO_2-Abspaltung in Piperins. über. — *Dihydropiperonylenmalonsäure*, $C_{12}H_{12}O_6$, als erstarrendes Öl erhalten durch Reduktion der obigen Verb. mit Na-Amalgam, F. 121° unter CO_2-Entw., wl. in W., unl. in Bzl., Lg., CS_2, l. in A., Ä., Chlf.; die Salze der alkalischen Erden u. Schwermetalle sind amorphe Ndd. — *Piperonylenmalonsäurediäthyläther*, $C_{17}H_{14}O_6$, erhalten durch Erhitzen von Piperonylakroleïn, Malonsäureäther u. Essigsäureanhydrid, goldgelbe Blättchen, F. 106—107°. — *Piperonylenbrenztraubensäure*, $C_{12}H_{10}O_5$, erhalten analog der Piperonylenmalons., ziegelrote Nädelchen, sintert bei 150°, F. 165 bis 167°, l. in h. W. und A., giebt mit konz. H_2SO_4 violette Färbung. — *Piperonylvinylketocarbonsäure*, $CH_2O_2.C_6H_3.CH : CH.CO.CO_2H$, erhalten aus Piperonal, Brenztraubens. und Eg., rötlichgelber, mikrokrystalliner Nd., sintert bei 140°, F. 148—150°, bildet ein Phenylhydrazon, dunkelrote Nadeln, F. 155°.

Kondensation des Piperonylakroleïns mit Ketonen. *Piperonylenaceton*, $CH_2O_2.C_6H_3.CH : CH.CH : CH.CO.CH_3$, erhalten durch Lösen von Piperonylakroleïn in viel Aceton, Versetzen der Lsg. mit einigen Tropfen NaOH-Lsg., mehrstündiges Stehenlassen und Ausfällen der Verb. mit W., büschelförmig verwachsene Nadeln, F. 89°, ll. in Aceton und h. Eg. (mit dunkelroter Farbe), wl. in A. und Ä.; Phenylhydrazon, gelbbraune Nadeln, F. 141°. — *Dipiperonylenaceton*, $CH_2O_2 : C_6H_3.CH : CH.CH : CH.CO.CH : CH.CH : CH.C_6H_3.O_2CH_2$, entsteht wie die vorige Verb. bei Anwendung molekularer Mengen Aceton und Piperonylakroleïn, orangegelbe Nadeln, F. 198—199°, giebt mit konz. H_2SO_4 intensive Violettfärbung; Phenylhydrazon, gelbe Nadeln, F. 58—60°. — *Piperonylenacetophenon*, $C_{18}H_{14}O_3$, erhalten wie die Acetonverb. bei Anwendung von Acetophenon, goldgelbe Blättchen, F. 133°, ll. in Eg., A., Aceton, Acetessigester, Bzl., swl. in Lg., unl. in CS_2; verbindet sich mit Phenylhydrazin erst beim Kochen mit Eg. zum Phenylhydrazon, Nadeln, F. 49—50°.

Über künstliche Piperine (vgl. RÜGHEIMER, **32**. 724). *Methylpiperin*, $C_6H_{10}.N.CO.C(CH_3) : CH.CH : CH.C_6H_3 : O_2CH_2$, erhalten durch Erwärmen von Methylpiperins. und PCl_5 in äquimolekularen Mengen auf dem Wasserbade, Lösen des Reaktionsprod. in Bzl., Zusetzen von überschüssigem Piperidin, gelöst in Bzl., Abfiltrieren des abgeschiedenen salzsauren Piperidins, Ausschütteln unveränderter Methylpiperins. mit Sodalsg.. Abdestillieren des Bzls. u. Umkrystallisieren des Rückstandes aus A., farblose, kompakte, rhombische Krystalle, stark lichtbrechend, F. 125—126°, ll. in Ä., A., Aceton, Bzl., Eg., unl. in Lg.; eine sehr schwache Base, unl. in verd. HCl, bildet kein Pt-Doppelsalz, zeigt den Pfeffergeschmack des Piperins. — *Äthylpiperin*, $C_{19}H_{23}NO_3$, analog erhalten aus Äthylpiperins., farblose, kompakte Krystalle, F. 113—119°, von gleichen Eigenschaften, wie die Methylverb. — *Phenylpiperin*, $C_{23}H_{23}NO_3$, analog aus Phenylpiperins. erhalten, fast farblose, rhombische Krystalle, F. 134°. — *Methylenkaffeesäurepiperid*, $C_5H_{10}.N.CO.CH : CH.C_6H_3O_2CH_2$, analog erhalten aus Methylenkaffees., weiße, strahlige Krystallmasse, F. 80°, sehr schwache Base, physiologisch wie die Piperine wirkend. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1187—97. 27/5. [8/5.] Chem. Lab. d. Univ. Breslau.) SCHMITZ-DUMONT.

A. Grandval und **H. Lajoux**, *Untersuchung des Senecionins und des Senecins*. In der früher (**93**. II. 166) angegebenen Weise wurde aus Senecio vulgaris eine geringe, nach der Jahreszeit wechselnde Menge Alkaloide gewonnen. Das braungefärbte Rohprod. wurde mit 80%igem A. behandelt, wodurch das Alkaloid weiß

wird. Durch Lsg. in absol. A. und Abkühlen der Lsg. wurde das *Senecionin* rein erhalten, während das *Senecin* aus den Mutterlaugen gewonnen wird. — *Eigenschaften des Senecionins.* Aus A. wird dasselbe in rhomb. Tafeln erhalten. Das Alkaloid ist wl. in Ä., l. in Chlf., 100 Tle. A. lösen 0,64 Tle. bei 18°. Krystallisierte Salze konnten nicht erhalten werden. Die Analyse ergab die Formel $C_{18}H_{26}NO_6$. Mit Eisenchlorid und Kaliumferricyanid bildet die Verb. Berlinerblau, bei der Einw. von $KMnO_4$ und H_2SO_4 wird sie violett gefärbt. — *Darstellung des Senecins.* Der Verdampfungsrückstand der Mutterlaugen wurde mit Ä. behandelt, das in Ä. gelöste Prod. dann in h. W. gelöst und mit Weins. angesäuert. Aus der filtrierten Lsg. werden beim Abkühlen Nadeln gewonnen, welche das Salz des Senecins sind. Das Senecin ist l. in Ä. und krystallisiert daraus in Schuppen, während das Senecionin in diesem Mittel fast unl. ist. Mit Weins. bildet das Senecin ein in W. swl. Salz. Vom Senecionin unterscheidet es sich durch einige Farbenrkk.: mit H_2SO_4 wird es gelb, dann rotbraun, mit HNO_3 violettrot, mit Sulfovanadins. violettbraun. Gegen Ferricyankalium und $KMnO_4$ verhält das Senecin sich wie das Senecionin. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1120—23. [20/5.*].) HESSE.

J. Darnell Granger, *Über eine Synthese des β-Propylpiperidins.* Im Anschluſs an die von GABRIEL ausgeführte Synthese des Piperidins und die des β-Pipecolins von FUNK, hat Vf. auf analogem Wege das β-Propylpiperidin aus γ-Phenoxydipropylmalonsäureester dargestellt. Letzteren erhält man am besten, indem man zunächst nach der etwas modifizierten Vorschrift von FUNK den γ-Phenoxypropylmalonsäureester durch Einw. von Chlorpropylphenyläther auf eine alkohol. Lsg. von Malonsäureester und Natrium darstellt u. dann die Propylgruppe einführt, während die direkte Umsetzung des Propylmalonsäureesters mit γ-Chlorpropylphenyläther ein nur sehr schwer zu reinigendes Prod. ergab. Die Überführung des Phenoxypropylmalonsäureesters in den *γ-Phenoxydipropylmalonsäureester*, $C_6H_5O(CH_2)_3C(C_3H_7)(CO_2.C_2H_5)_2$, geschieht durch Kochen der Natriumverb. des ersteren in Propylalkohol mit Propyljodid. Farblose Fl. K_{100}. 282—283°. Die Verseifung des Esters mit wss.-alkohol. Kalilauge ergiebt die freie *γ-Phenoxydipropylmalonsäure*, $C_6H_5O(CH_2)_3C(C_3H_7)(CO_2H)_2$, F. 104—106,5°. Dieselbe ist in allen Lösungsmitteln, auſser W., s. l. Beim Erhitzen auf 180—200° giebt sie CO_2 ab u. liefert *α-Propyl-δ-phenoxyvaleriansäure*, $C_6H_5O(CH_2)_3CH(C_3H_7)CO_2H$, groſse durchsichtige Krystalle, F. 53—54°, die ebenfalls in allen Lösungsmitteln, auſser W., s. l. sind. Diese S. wurde durch Erhitzen mit Bleirhodanat in *α-Propyl-δ-phenoxyvaleronitril*, $C_6H_5O(CH_2)_3CH(C_3H_7)CN$, ein Öl, K. 317—325°, übergeführt u. letzteres in alkohol. Lsg. mit Natrium reduziert. Die entstehende Base, das *β-Propyl-ε-phenoxy-n-amylamin*, $C_6H_5O(CH_2)_3CH(C_3H_7)CH_2.NH_2$ wurde in Form des Pikrates, F. 112° und des Chloroplatinates isoliert. Durch Erhitzen mit rauchender HCl auf 100° (15 Stdn.) wird die Phenoxygruppe durch Chlor ersetzt, und man gelangt zum *β-Propyl-ε-chloramylamin*, $Cl(CH_2)_3CH(C_3H_7)CH_2NH_2$, dessen Chlorhydrat eine sehr hygroskopische Krystallmasse bildet. Pikrat, F. 151°, lange, dünne Nadeln. Die freie Base geht beim Erhitzen in geschlossener Flasche mit wenig W. bei 100° in *β-Propylpiperidin* über.

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2—CH_2—Cl\\ CH(C_3H_7).CH_2.NH_2\end{matrix} = CH_2<\begin{matrix}CH_2——CH_2\\ CH(C_3H_7)CH_2\end{matrix}>NH + HCl.$$

Die Base besitzt einen schwach coniinähnlichen Geruch und bildet Nebel mit Salzsäure. Pikrat, F. 121,5°; Chloroplatinat. Bei langsamem Erhitzen F. 94°, bei schnellem F. 134°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1197—1204. 27/5. [15/5.] Berlin. I. Univ.-Lab.) MEYER.

R. Stoermer u. O. Burkert, *Über das Piperidoacetal.* Die Base (**94**. II. 382) läſst sich nur vermittels des Ferrocyanats reinigen und ist in den üblichen Lösungs-

mitteln l. Das HBr-Salz ist ein weifses, hygroskopisches Pulver; Pikrat, F. 67°. Jodmethylat, F. 121° (nicht 119°, wie früher angegeben), Jodäthylat, F. 105° (nicht 123°, wie früher angegeben). Die Darst. von Piperidoaldehyd gelang auf keine Weise. Durch Behandlung von Piperidoacetaljodmethylat mit feuchtem Silberoxyd wurde eine neue, widerlich riechende *Base* von der Zus.:

$$CH_2 : CH.CH_2.CH_2.CH_2.N(CH_3).CH_2.CH(OC_2H_5)_2$$

gewonnen, welche keine krystallisierbaren Doppelsalze bildet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1247—49. 27/5. [16/5.] Rostock. Chem. Univ.-Inst.) v. Soden.

O. Hesse, *Notizen über einige Chinaalkaloide.* Chininhydrat liefert in alkohol. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. mit Jodmethyl Chininmethyljodid, welches mit $2H_2O$ unter diesen Bedingungen krystallisiert u. durch Silbersulfat in das neutrale Sulfat übergeführt wird. Das letztere krystallisiert mit $6H_2O$ und liefert mit Barytwasser das Hydroxyd, welches aus der Luft CO_2 anzieht, unter Bildung des wl. Carbonates, $(C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3)_2CO_3 + 4H_2O$. — Die durch Kochen von Chininmethyljodid mit verd. KOH gewonnene Base ist nach Vf. nicht Methylchinin, sondern Methylchinicin. — Vf. beansprucht die Priorität vor der Entdeckung Pum's (**95**. I. 847) u. polemisiert gegen die Arbeit von Lippmann u. Fleissner (**95**. I. 846), ohne neue Experimente anzustellen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1298—1302. 10/6. [24/5.].) Fromm.

F. Marino-Zuco und **G. Vignolo**, *Über die Alkaloide aus Cannabis indica und Cannabis sativa* (Forts. v. **95**. I. 1069). Eine nähere Untersuchung der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Chlorhydrate erweist in den aus C. indica stammenden Salzen *Trigonellin*, *Colin* u. in dessen Mutterlaugen *Muscarin*, welch' letzteres die physiologische Wirkung der Chlorhydrate erklärt. Die aus den Teilen von C. sativa stammenden Prodd. enthalten Trigonellin u. Colin. Vff. glauben, dafs unter normalen Bedingungen im Hanf das Colin existiert, welches unter gewissen klimatischen Bedingungen seine Alkoholgruppe in eine Aldehydgruppe verwandeln u. so der Pflanze giftige Eigenschaften verleihen kann. So würde es sich erklären, dafs manche Exemplare von C. indica weniger giftig u. zuweilen Exemplare von C. sativa giftig sind. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma **4**. I. 446—51. 21/4. Genua. Univ.-Lab. f. pharm. u. toxikolog. Chem.) Fromm.

H. Pommerehne, *Beiträge zur Kenntnis der Alkaloide von Berberis aquifolium* (Forts. von **95**. I. 924). Die Analyse des Berberindicarbonats Merk bestätigt die Formel $C_{20}H_{17}NO_4.H_2CO_3 + 2H_2O$. — Cyanwasserstoffs. Berberin wird durch Fällen von w. salzsaurer Berberinlsg. mit konz. KCy-Lsg. und Krystallisieren aus verd. A. in bräunlichen Krystallen erhalten. — *Berberinjodmethylat*, $C_{20}H_{17}NO_4.CH_3J$, entsteht durch mehrstündiges Erhitzen von reinem, aus Carbonat dargestellten Berberin mit CH_3J im Wasserbade (Rohr) und Auskochen des Reaktionsprod. mit sd. A.; beim Erkalten scheiden sich anfangs aus der alkoh. Lsg. geringe Mengen eines jodfreien Prod. ab; das Jodmethylat wurde durch Eindampfen der Mutterlaugen davon gewonnen. Bräunliche Krystalle. In verd. A. gel. und mit AgCl und einigen Tropfen HCl erwärmt, gehen dieselben in salzsaures Berberin über. Berberincarbonat und CH_3J auf 100° erhitzt, geben HJ-Berberin. — *Berberinjodäthylat*, Darst. wie bei Methylat, gelbbraune Krystalle, geben, mit AgCl wie oben behandelt, HCl-Berberin. — *Berberinjodamylat*, gelbbraune Krystalle, Darst. und Verhalten gegen AgCl wie vorher. (Arch. der Pharm. **233**. 161—74. 20/5.) v. Soden.

Fr. Konek Edler von Norwall, *Über Hydrierungsversuche mit Cinchonin.* Bei der Hydrierung mit metallischem Natrium und abs. A. entsteht ein Gemenge von Hydrobasen, welche weder als Platindoppelsalze noch, in freiem Zustande gut charakterisiert werden können; aus den Analysen der freien Hydrobasen ergiebt sich die

Vermutung, daſs auch das Hydroxyl des Cinchonins teilweise durch Wasserstoff ersetzt sein könnte. — Bei der Behandlung mit Natriumamalgam in essigs. Lsg. erhält Vf. neben Cinchonin eine in Ä. wl. Hydrobase, F. 245°, in geringen Mengen u. eine in absol. Ä. ll. Hydrobase, welche ölig ist, als Hauptprod. Das Hauptprod. stellt in der Hauptsache ein *Dihydrocinchonin* dar, dessen Salze schlecht oder gar nicht krystallisieren, welches nur 2 HJ aufnimmt, welche locker gebunden sind, während Cinchonin 3 HJ bindet, von welchen 1 Mol. durch Soda nicht wieder abgespalten werden kann. — Bei der Hydrierung mit Zinn und konz. HCl entsteht ein molekulares Gemenge $C_{19}H_{22}N_2O.C_{19}H_{22}N_2OCl$, F. 228°, von Cinchonin und Hydrochlorcinchonin, welches durch Behandlung mit konz. HCl u. dann mit Soda zerlegt wird. Hierbei erhält Vf. das *Hydrochlorcinchonin*, F. 212—213°, von Königs. Das Chlorcinchonid von Zorn und das Hydrochlorapocinchonin von Hesse sind mit dem Hydrochlorcinchonin von Königs identisch. (Monatshefte f. Chemie **16**. 321—32. 18/5. [4/4.*] Graz. Chem. Univ.-Instit.) Fromm.

Eduard Gildemeister, *Beiträge zur Kenntnis der ätherischen Öle.* — I. *Über Limettöl.* Dasselbe wird aus der westindischen Limette (Citrus medica L.) und aus der südeuropäischen Limette (Citrus limetta) entweder durch Pressen der Früchte oder als destilliertes Öl beim Eindampfen des Fruchtsaftes gewonnen. Letzteres hat einen zersetzten, unangenehmen Geruch. — Das vom Vf. untersuchte gepreſste Öl hatte D^{15}. 0,872, $[\alpha]_D = +66° 52'$, angenehm bergamottähnlich riechend. Durch Verseifen mit alkoh. KOH und Zurücktitrieren wurde die Anwesenheit von 26,3% Ester (Linalylacetat) festgestellt. Vor der weiteren Unters. wurde daher das Öl verseift, mit Wasserdampf rektifiziert und dann mit Dephlegmator fraktioniert. Die unter 190° übergehenden Fraktionen wurden dann mehrfach zuletzt über metallischem Na fraktioniert und drei Terpenfraktionen erhalten, in welchen mit Hilfe von Eg. u. Natriumnitrit Phellandren (?), mittels des kryst. Tetrabromids, F. 105°, *Limonen* nachgewiesen wurde. Letzteres bildete, mit alkoh. HCl geschüttelt, kryst. Dipentendichlorhydrat, F. 50°.

Aus den über 190° sd. Anteilen wurde durch mehrfaches Fraktionieren im Vakuum *Linalool*, K_{18}. 88,3—89,5°, K_{760}. 198—200°, D^{15}. 0,870, $[\alpha]_D = 20° 7'$, $n_D = 1{,}4668$ bei 20°, isoliert wurde. Durch Oxydation mit Kaliumdichromat wurde das Linalool in Citral verwandelt, welches die von Doebner (**94**. II. 377) dargestellte Citryl-β-naphtocinchonins., F. 198—199°, bildete. — In den alk. Laugen der Verseifung wurde Essigsäure nachgewiesen. — Um das im Limettöl vorhandene Linalylacetat nachzuweisen, wurde auch nicht verseiftes Öl fraktioniert; die Fraktion, K_{18}. 101—103°, D^{15}. 0,898, optische Drehung —9° 52′, enthielt 82—83% Ester, war also nicht ganz reines Linalylacetat. — Das Limettöl gleicht in seiner Zus. also sehr dem Bergamottöl.

II. *Über Smyrnaer Origanumöl.* Dieses Öl hat einen geringeren Phenolgehalt (Vf. fand 32—47%) als die Triester Origanumöle, welche, wenn sie nicht verfälscht sind, stets mehr als 50% Phenole enthalten. Das vom Vf. eingehender untersuchte Smyrnaer Öl hatte D^{15}. 0,930, optische Drehung (100 mm) —7° 52′, Phenolgehalt 45%, und war ll. in 70%ig. Spiritus. Die Phenole wurden durch Ausschütteln mit verd. NaOH gelöst, und das nicht gelöste mehrfach mit Dephlegmator fraktioniert. In den niedrig sd. Fraktionen vermutet Vf., wegen der sehr niedrigen D. (0,826 bei 15°) die Ggw. aliphatischer Terpene. — In den höher sd. Fraktionen (170—180°) war weder Dipenten, noch Phellandren oder Terpinen nachweisbar. Nachdem aber mit Hilfe k. Lsg. von $KMnO_4$ die geringen Mengen oxydierbarer Beimengungen entfernt worden waren, lieſs sich *Cymol* isolieren, welches durch Oxydation Oxypropylbenzoës., F. 156—158°, bildete. — In der folgenden Fraktion war eine bedeutende Menge *Linalool*, K_{18}. 197,8—199°, D^{15}. 0,8704, $[\alpha]_D = -18° 18'$, n_D 1,463 37, enthalten,

welches durch Überführen in Citral und Darst. von Citryl-β-naphtocinchonina. aus demselben identifiziert wurde.

Zur Gewinnung der Phenole wurde die durch Ausschütteln mit NaOH erhaltene alk. Lsg. angesäuert und das ausgefällte Öl im Vakuum rektifiziert, K_{100}. 114—115°. Das Phenol wurde durch seine physikalischen Eigenschaften, sowie Überführen in das kryst. Phenylisocyanat, F. 140°, als *Carvakrol* identifiziert. Da das Phenol aber mit Fe_2Cl_6 nicht wie reines Carvakrol eine rein grüne Färbung, sondern zuerst eine violette bildet, so ist die Anwesenheit eines zweiten Phenols in geringer Menge wahrscheinlich. (Arch. der Pharm. **233**. 174—89. [21/3.] Separatabdruck v. Vf. Leipzig. Lab. von SCHIMMEL & Co.) HESSE.

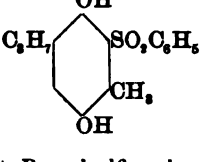
S. Gabriel und **Th. Posner**, *Über einige Umwandlungen des o-Nitrobenzylrhodanids*. 1. o-Nitrobenzylrhodanid und Schwefelammonium geben nach CASSIERER (**92**. II. 900) o-Nitrobenzyldisulfid; Vff. geben genaue Vorschriften für die Darst. dieser Verb. o-Nitrobenzylsulfid, mit rauchender HCl und Sn reduziert, führt zu o-Amidobenzylmerkaptan; die Lsg. seines Chlorhydrates, mit Jodkaliumlsg. bis zur bleibenden Färbung versetzt, dann mit Alkali übersättigt, giebt an Ä. *o-Amidobenzyldisulfid* ab, $NH_2.C_6H_4.CH_2.S_2.CH_2.C_6H_4NH_2$, radialfaserige Krystallkörner, F. 90—91°; Chlorhydrat, feine Nadeln, wl. in HCl; Acetylverb., feine, seidenglänzende Nädelchen, F. 202—205°. — 2. o-Nitrobenzylrhodanid u. Vitriolöl geben eine farblose Lsg., welche bei gewöhnlicher Temperatur SO_2 und CO_2 entwickelt, indem .SCN übergeht in .SH + CO_2 + NH_3 und dann das entstandene Merkaptan zu Disulfid oxydiert wird. Beim Stehen der Lsg. in Eis entsteht *Carbaminthiol-o-nitrobenzylester*, $NO_2.C_6H_4.CH_2.SCO.NH_2$, F. 115—117°. Dieser Körper, mit rauch. HCl und $SnCl_2$ reduziert, geht über in *Benzisothiazol* nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_2SCONH_2\\NO_2\end{matrix} + H_2 = CO_2 + NH_3 + H_2O + C_6H_4{<}\begin{matrix}CH\\N\end{matrix}{>}S.$$

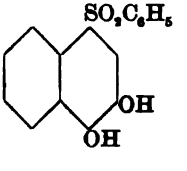
Eine hellgelbe Fl., K_{748}. 242—242,5°, D^{16}. 1,252, riecht süßlich chinolinartig, schmeckt scharf, ll. in starken SS., wird aus diesen Lsgg. durch W. teilweise wieder abgeschieden, giebt gut krystallisierende Salze, $(C_7H_5NS)_2H_2PtCl_6$, bräunliche Nädelchen, swl.; Pikrat, hellgelbe, feine Nädelchen, F. 123—124°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1025—29. 13/5. [29/4.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) SCHMITZ-DUMONT.

O. Hinsberg, *Über einige Derivate des Diphenylsulfons und des Phenylnaphtylsulfons II* (vgl. **95**. I. 152). Benzolsulfins. giebt Sulfonderivate mit Benzochinon u. dessen Alkyl- und Halogenderivaten, anderen p-Chinonen, o-Chinonen und Chinonimiden, keine Sulfone dagegen mit den Oxy- und Amidoderivaten obiger Chinone. So liefert Thymochinon mit Benzolsulfins. in wss. Lsg. *Dioxymethylpropyldiphenylsulfon*, F. 136°, I, ferner giebt β-Naphtochinon mit Benzolsulfins. *Dioxyphenylnaphtylsulfon*, F. ca. 185°, II, dessen Dibenzoylderivat bei 178° schm. Analog reagiert

I.



II.



Naphtolblau mit Benzolsulfins. in wss. Lsg. unter Bildung einer neuen Verb., deren Chlorhydrat sich bei ca. 220° zers. und bei der Behandlung mit Sodalsg. oder NH_3 das *Dimethylaminophenyl-amino-oxyphenylnaphtylsulfon*, $C_{10}H_5(OH)(SO_2C_6H_5)NH.C_6H_4N(CH_3)$ liefert. Diese neue Verb. zeigt eine Grünfärbung, von der noch nicht

feststeht, ob sie der Verb. selbst oder ihrem Oxydationsprod. zukommt. Sowohl die Alkalisalze dieses Sulfons, als auch das Chlorhydrat sind farblos. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1315—18. 10/6. [20/5.] Genf. Univ.-Lab.) FROMM.

L. Rügheimer und **W. Kronthal**, *Über Benzylchinolin.* Durch Erhitzen von Benzoyltetrahydrochinolin mit Benzaldehyd entsteht *Benzylchinolin*, große Tafeln aus Lg., dessen Chlorhydrat leicht dissociiert, dessen Platinsalz aus wss. Lsg. ausfällt, dessen Sulfat seideglänzende Blättchen bildet, und dessen Pikrat, F. 161,5°, wl. in A. ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1321. 10/6. [22/5.] Kiel. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

Physiologische Chemie.

E. Schulze und **S. Frankfurt**, *Über die Verbreitung des Rohrzuckers in den Pflanzen und über lösliche Kohlenhydrate, die ihn begleiten.* I. Die Verbreitung des Rohrzuckers in den Pflanzen. Nach SCHULZE's Strontianmethode wurde Rohrzucker isoliert aus: 1. Samen des Hafers (Avena sativa), 2. Samen des Roggens (Secale cereale), 3. Samen des Buchweizens (Polygonum fagopyrum), 4. reifen (gelben) und unreifen (grünen) Samen der Erbse (Pisum sativum), 5. Samen der Soja-Bohne (Soja hispida), 6. Erdnußkeimen (Arachis hypogaea), 7. Samen des Hanfes (Cannabis sativa), 8. Samen der Sonnenblume (Helianthus annuus), 9. Samen des Kaffees (Coffea arabica), nicht aus: 1. Samen des Weizens (Triticum vulgare), 2. Samen der gelben Lupine (Lupinus luteus); ferner ließ sich Rohrzucker darstellen aus den Keimen des Weizens u. den grünen Samenhülsen nicht ausgereifter Erbsen. Weiter wurde Rohrzucker aus den etiolierten Keimpflanzen der 1. gelben Lupine, 2. Sonnenblume, 3. Wicke (Vicia sativa), 4. Kartoffel (Solanum tuberosum) und aus den grünen Pflanzen, Blättern und oberirdischen Stengeln: 1. des Roggens, 2. der Wicke, 3. der Kartoffel, 4. der Erle (Alnus), 5. Haselstaude (Corylus coellana) erhalten, hingegen nicht aus den Blattknospen des Ahorns (Acer), der Esche (Fraxinus ornus), der Buche (Fagus silvestris) und der Eiche (Quercus robur), sowie aus den jungen Nadeln der Fichte (Picea excelsa) u. der Weißtanne (Abies pectinata). Von Wurzeln, Rhizomen, Knollen und Zwiebeln gaben unreife Kartoffelknollen und die Wurzeln der Mohrrübe (Daucus Carota) Rohrzucker, nicht aber die Knollen der Zwiebeln (Allium Cepa). Von Blüten und Blütenteilen lieferten die Blütenknospen der Birne (Pyrus communis) Rohrzucker.

II. Über lösliche Kohlenhydrate, welche den Rohrzucker in den Pflanzen begleiten. Die ruhenden Keime von Triticum vulgare lieferten einen Zucker, welcher nach dem optischen Drehungsvermögen und der Menge der nach dem Verfahren von TOLLENS gebildeten Schleimsäure als Raffinose angesehen werden muß. Secalose (β-Lävulin) wurde aus grünen Roggenpflanzen isoliert. Die *Secalose* ist ll. in W., swl. in A. Die aus der konzentrierten wss. Lsg. durch A. ausgeschiedenen Krystalle sind mikr. kleine, durchsichtige Prismen. Sie giebt mit Resorcin und Salzs. sehr stark die Lävuloserk. und reduziert FEHLING'sche Lsg. erst nach dem Erhitzen mit SS. Durch Invertin wird sie nicht in Glukose übergeführt. Eine 11,1%ige wss. Lsg. besaß das optische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -28{,}9°$. Die Elementaranalyse ergab die Formel $C_{18}H_{32}O_{16}$. Die Secalose wird leicht durch SS. zu d-Fruktose invertiert.

III. Schlußbetrachtungen nebst Bemerkungen über die Entstehung und über die physiologische Rolle des Rohrzuckers. Vf. sieht in dem Rohrzucker einen Reservestoff für die Pflanzen, welcher leichter verwendbar u. daher wertvoller als Stärkemehl und andere Polysaccharide ist. Muttersubstanz des Rohrzuckers ist wahrscheinlich die Stärke. Da Rohrzucker wohl auch in diese übergehen kann, ist er nicht nur Reservestoff, sondern auch Transportmittel für die Stärke.

(Ztschr. Physiol. Chem. **20**. 511—55. 29/5. [13/3.] Zürich. Agrikulturchem. Labor. d. Polytechnikums.) SIEGFRIED.

R. Grützner, *Über die Aschenanalyse der Bulben von Odontoglossum crispum und die Zusammensetzung eines Düngesalzes für Ochideen.* Die frischen, gereinigten Bulben von Odontogl. crisp. enthielten 8,14% Trockensubstanz, 0,066% N, 0,78% Rohasche, 0,764% Reinasche (ohne Sand und Kohle). Analyse der Reinasche: K_2O 25,31%, Na_2O 1,76%, MgO 11,21%, CaO 19,78%, Fe_2O_3 0,07%, Cl 1,92%, P_2O_5 3,07%, SO_3 1,05%, SiO_2 2,17%, CO_2 33,73%, Al-, Mn-, Li-Spuren. Da die wichtigsten Aschenbestandteile im Verhältnis von 1 Tl. Phosphors., 3 Tln. N u. 8 Tln. Kali zu einander stehen, so wird ein Gemisch von 100 Tln. KNO_3 und 10 Tln. phosphorsaurem Ammoniak ein sehr geeignetes Düngungsmittel für Odontogl. crisp. (u. wahrscheinlich auch für andere Orchideen) sein, welches, in 5000 Tln. W. gel., eine geeignete Nährfl. abgeben dürfte. Bei Anwendung von kalkarmem W. setzt man der Salzmischung vorteilhaft einige Prozente $Ca(NO_3)_2$ hinzu. (Deutsch. Gärtn.-Ztg. **10**. 10—11. 1/1. [Dez. 1894.] Sep. v. Vf. Breslau.) v. SODEN.

Eschbaum, *Über die Zersetzung von totem Blute durch käufliches destilliertes Wasser.* Im Spektrum von Blutverdünnungen, welche mit käuflichem destillierten W. hergestellt wurden, war schon nach $1^1/_2$ Stde. das Band des Methämoglobins sichtbar. Die Methämoglobinbildung trat aber auch bei Verd. mit Berliner Leitungswasser und mit dem nach STAS'scher Methode gereinigten destillierten W. ein, und zwar bei 13—14° C. nach 36 Stdn. bei Verd. zu gleichen Teilen W. und Pferdeblut, nach 60 Stdn. bei 1 Tl. Blut auf 2—8 Tln. W. und nach 72 Stdn. bei 26—250 Tln. W. Andererseits trat nach Verd. mit käuflichem dest. W. die Zers. schneller ein. Das Blut anderer Tierarten bedurfte zur Methämoglobinbildung etwas längerer Zeit. Menschenblutlsg. mit 0,14 Tln. Blutfarbstoff in 14 Tln. W. zeigte bei 12° C. das Methämoglobinspektrum nach 22 Stdn., bei 40° nach $^3/_4$ Stdn.

Diese Erscheinung wird durch Substanzen des käuflichen dest. W. hervorgebracht, die oxydierend wirken; wahrscheinlich handelt es sich hier um H_2O_2. Bakterienarten können diese Wirkung nicht hervorgerufen haben, wie Verss. mit den aus dest. W. gezüchteten Mikroben lehrten. Dagegen glaubt Vf., dafs bei der Destillation von W. aus den Kupfergefäfsen Kupferoxyd mitgerissen wird, und dafs dieses beim Stehen unter Zutritt der Luft den im W. gelösten Sauerstoff aktiv macht, denn dest. W., das in Glasretorten oder in verzinkten Eisenblasen dargestellt war, bewirkte die Methämoglobinwirkung des Blutes nicht. (Dtsch. med. Wchschr. **21**. Nr. 5. Sep.) PROSKAUER.

F. Suter, *Über Benzylcysteïn.* Cystin wird durch Zinn und Salzs. in Cystein übergeführt, die von Zinn befreite Lsg. zur Trockne verdunstet, der Rückstand in wenig W. gel. und mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Benzylchlorid und überschüssiger Natronlauge geschüttelt. Die Rk. ist bei gutem Schütteln nach $^1/_2$ bis 1 Stunde beendigt. Nach Ausschütteln mit Ä. zur Entfernung des überschüssigen Benzylchlorids wird mit Essigs. schwach angesäuert. Es krystallisiert das Benzylcysteïn aus, das aus heifsem Wasser umkrystallisiert wird. Das *Benzylcysteïn*, $CH_2.C\begin{cases}SC_7H_7\\NH_2\\COOH\end{cases}$, krystallisiert in perlmutterglänzenden Blättchen, ist in Ä. und A. unl., l. in h. W., S. und Alkalien, F. 215° unter Bräunung und Entw. von Dämpfen. Beim Kochen mit Natronlauge wird Ammoniak abgespalten, beim Erwärmen mit alk. Kupferlsg. scheidet sich gelbes Kupfermerkaptid des Benzylmerkaptans aus. (Ztschr. Physiol. Chem. **20**. 562—63. 29/5. [19/4.] Freiburg i. B. Lab. von Prof. BAUMANN.) SIEGFRIED.

F. Suter, *Über die Bindung des Schwefels im Eiweiſs.* Der Umstand, daſs in verschiedenen Organen Cystin gefunden wurde, daſs es pathologisch im Harne in beträchtlichen Mengen vorkommt, und daſs durch Verfütterung von Halogensubstitutionsprodd. des Benzols die Derivate des Cystins, die Merkapturs., im Harne auftreten, machen es wahrscheinlich, daſs ein cystinartiger Komplex im Eiweiſs vorhanden ist. — 1. Über das Verhalten von Cystin und Cysteïn gegenüber alkalischer Bleilösung. Während durch Erwärmen auf dem Wasserbade mit alk. Bleilsg. aus Sulfoharnstoff und Allylsulfoharnstoff der Schwefel leicht völlig abgespalten wird, wird er aus Cystin u. Cysteïn nur sehr langsam und unvollkommen abgespalten. — 2. Das Verhalten von Eiweiſskörpern u. Hornsubstanzen alkalischer Bleilösung gegenüber. Verss. mit Eiereiweiſs, Pepton (WITTES), Federn und Haaren ergaben, daſs von dem in den Proteïnkörpern durch Alkali abspaltbaren Schwefel der gröſsere Teil leicht, ein kleiner Teil schwer abgespalten wird. Hieraus muſs auf das Vorhandensein eines cystinartigen Komplexes im Eiweiſsmolekül geschlossen werden. — 3. Findet sich Cystin oder Cysteïn unter den Spaltungsprodukten von Hornsubstanz? Aus den Mutterlaugen von der Darst. des Tyrosins aus Horn lieſs sich auf keine Weise Cystin isolieren oder nachweisen. — 4. Thiomilchsäure, ein Spaltungsprodukt von Hornsubstanz. An Stelle des gesuchten Cystins wurde aus den genannten Mutterlaugen Thiomilchsäure erhalten, und zwar als Benzylverb., welche wie das Benzylcystin dargestellt wurde (siehe voriges Referat), isoliert. Die Benzylthiomilchsäure, welche mit gleichen Eigenschaften aus α-Brompropionsäureester und Benzylmerkaptan erhalten wurde, schmolz bei 73—74°, war unl. in W., Ä. und verd. Salzs., ll. in w. A., Natronlauge und Sodalsg. — Die Mutterlaugen, aus denen die Thiomilchs. dargestellt wurde, waren seit einer gröſseren Reihe von Jahren im Laboratorium angesammelt. Da aus frisch dargestellten Mutterlaugen keine Thiomilchs. isolierbar war, kann dieselbe nicht als primäres Spaltungsprod. von Eiweiſskörpern angesehen werden. Durch Kontrollverss. wurde nachgewiesen, daſs sie nicht durch Fäulnis oder aus primär gebildeter Brenztraubens. entstanden war. (Ztschr. Physiol. Chem. **20**. 564—82. 29/5. [19/4.] Freiburg i/B. Labor. von Prof. BAUMANN.) SIEGFRIED.

E. Baumann, *Über die schwefelhaltigen Derivate der Eiweiſskörper und deren Beziehungen zu einander.* Die Thiomilchs., welche SUTER als sekundäres Spaltungsprod. des Hornes gefunden hat, steht erstens zum Cystin in naher Beziehung, aus welchem es durch Reduktion nach folgender Gleichung hervorgehen kann:

$$\begin{matrix}NH_2\\HS\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_2\\COOH\end{matrix} + H_2 = CH_3.CH.(SH).COOH + NH_3,$$

zweitens zum Äthylsulfid, das von ABEL im Hundeharn nachgewiesen ist, in welches sie nach folgender Gleichung übergehen kann:

$$2(CH_3.CH[SH]COOH) = (C_2H_5)_2S + H_2S + CO_2.$$

Den schwefelhaltigen Komplex des Eiweiſsmoleküles, aus denen diese sekundären Verbb. hervorgehen, zu finden, soll Gegenstand einer neuen Unters. werden. (Ztschr. Physiol. Chem. **20**. 583—85. 29/5. [24/4.] Freiburg i/B. Univ.-Lab.) SIEGFRIED.

E. Baumann und **P. Schmitz**, *Über p-Jodphenylmerkaptursäure.* Analog dem Verf. der Darstellung der Bromphenylmerkaptursäure wird ein Hund mit Jodbenzol mehrere Wochen lang gefüttert. Der gesammelte Harn wird mit $^1/_{10}$ Volum konz. Salzs. versetzt, es scheidet sich während acht Tagen die Merkapturs. zugleich mit Harns., Kynurens. und Farbstoffen aus. Dieser Nd. wird in viel verd. Ammoniak gel., die Lsg. mit Tierkohle entfärbt, filtriert u. eingedampft. Das auskrystallisierte Ammonsalz wird in verd. wss. Lsg. mit Salzs. zerlegt. Die so erhaltene *Jodphenylmerkaptursäure* krystallisiert in langen, büschelförmigen Nadeln, F. 152—153°. Zers.

190°. Sie ist in k. W. unl., l. in 120 Tln. kochenden W., ll. in A., Chlf., Benzol, schwieriger in Ä. Die Analysen bestätigten die Formel $C_{11}H_{13}NJSO_3$. Merkwürdigerweise stimmen die FF. der Chlorphenylmerkaptura. (153—154°), der Bromphenylmerkaptura. (152—153°) und der Jodphenylmerkaptursäure fast völlig überein. Die alkoh. Lsg. der Jodphenylmerkaptura. dreht bei einem Gehalte von 2,5% Säure die Ebene des polarisierten Lichtes um $[\alpha]_D = -10° 40'$. Die Salze drehen nach rechts, die Gröfse des Winkels differiert sehr bei verschiedener Konzentration. Ähnlich verhalten sich bei stärkeren Konzentrationen die Lsgg. der Bromphenylmerkaptursäure. Das Bariumsalz, $(C_{11}H_{11}JSNO_3)_2Ba + 2H_2O$, krystallisiert, ist swl. in k. W., ll. in h. W. Das Silbersalz, $C_{11}H_{11}JSNO_3Ag$, ist amorph, unl. in W. u. A., ll. in Ammoniak. Der Äthylester, $C_{11}H_{11}JSNO_3(C_2H_5)$, bildet sich beim Einleiten von Salzs. in die k. alkoh. Lsg. der Säure, er ist in W. unl., zl. in A., Ä., Bzl., Chlf.; krystallisiert aus A. in farblosen Nadeln vom F. 104—105°.

Jodphenylcysteïn, $C_9H_{10}JSNO_2$, entsteht aus der Jodphenylmerkaptursäure durch Erhitzen mit starker Schwefelsäure:

$$C_{11}H_{13}JSNO_3 + H_2O = C_9H_{10}JSNO_2 + C_2H_4O_2$$

und geht in diese wieder über durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid. Das Jodphenylcysteïn giebt mit Kaliumcyanat eine Uramidosäure, $\frac{CH_2}{COOH}>C<\frac{NH(CO.NH_2)}{S(C_6H_4J)}$, welche in k. W. fast unl., swl. in h. W. und A. ist und bei 195—196° schm. Sie ist einbasisch und liefert gut krystallisierende Alkalisalze. — Durch Kochen mit überschüssiger Kalilauge zerfällt die Jodphenylmerkaptura. in *p-Jodphenylmerkaptan*, Brenztraubens., Ammoniak und Essigsäure:

$$C_{11}H_{13}JSNO_3 + 2H_2O = C_3H_4O_3 + C_6H_4J(SH) + NH_3 + C_2H_4O_2.$$

Das Jodphenylmerkaptan geht schon beim Stehen seiner alkoh. Lsg. an der Luft in das *Jodphenyldisulfid*, $C_{12}H_8J_2S_2$, über, das sich in Blättchen ausscheidet, welche in k. A., Ä., Chlf. swl. sind; F. 124°.

Um nachzuweisen, dafs das erhaltene Jodphenylmerkaptan thatsächlich die Paraverb. ist, wurde letzterer aus p-Jodphenylsulfochlorid durch Zinkstaub und Salzsäure dargestellt. Da sich beide Prodd. als völlig identisch erwiesen, befindet sich das J n der Jodphenylmerkaptura. in der Parastellung. (Ztschr. Physiol. Chem. **20**. 586 bis 594. 29/5. [24/4.].) SIEGFRIED.

M. Nencki, *Über das Vorkommen von Sulfocyansäure im Magensafte*. Vf. hat in völlig speichelfreiem Magensafte vom Hunde Sulfocyans. nachgewiesen. Dieselbe entsteht wahrscheinlich aus Zerfallsprodd. des Eiweifses, indem die aus den abgespaltenen Amidoss. durch Oxydation hervorgehenden Nitrile durch den Schwefel des Eiweifses in Rhodan übergeführt werden. Dafs die giftigen Nitrile im tierischen Organismus in Rhodanverbb. verwandelt werden, ist von LANG (**94**. II. 796) gezeigt worden, und dafs dies mit Hilfe des abspaltbaren Schwefels des Eiweifses geschieht, von PASCHELER (**94**. II. 797). Da im Magensafte nicht zweckdienliche Stoffe zu fehlen pflegen infolge der sich in dieser Richtung geltend machenden Selektionsfähigkeit der Magenschleimhaut, schreibt Vf. der Sulfocyans., deren Menge sich zu der der freien Salzs. verhält etwa wie 1 : 1000, eine funktionelle Bedeutung für die Magenverdauung zu.

In 2,5 kg Muskelfleisch und 600 g Leber vom Hunde liefs sich keine, in 1 kg Blut nur eine Spur Rhodanwasserstoffs. nachweisen. Ebenso fehlte diese S. in 300 g von zwei Hunden gewonnenem pankreatischen Safte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1318—20. 10/6. [20/5.] Petersburg.) SIEGFRIED.

Schlufs der Redaktion: den 25. Juni 1895.

Chemisches Central-Blatt.

1895 Band II. Nr. 3. 17. Juli.

Allgemeine und physikalische Chemie.

George Whiteley Coggeshall, *Über die Konstanz der Kalomelelektrode.* Es wurde der Potentialunterschied von Quecksilber gegen Kalomel und eine Normallsg. von Chlorkalium nach der POGGENDORF'schen Nullmethode unter wechselnden Bedingungen festgestellt. Erschütterungen der Elektrode beeinflussen die Potentialdifferenz nicht unwesentlich; es wurde aber Konstanz nicht erreicht, als auf das Quecksilber reiner Quarzsand geschüttet wurde, durch welchen der Elektrodeninhalt gleichsam in einen festen Körper verwandelt und das Kalomel mehr verteilt wird, so dafs es schneller den Sättigungspunkt erreicht. Bei Anwendung reiner Chemikalien und der erwähnten Sandfüllung läfst sich die Elektrode leicht reproduzieren, wobei die Abweichungen vom Normalwert nicht mehr als 0,0008 Volt betragen. Bei Fixierung durch Sand bleibt die Gröfse der Elektrodenfläche ohne Einfluſs auf die Konstanz. Der konstante Wert wird in 30—48 Stunden nach der Zusammenstellung der Elektrode erreicht. Für die Reinigung des Quecksilbers genügt Schütteln mit Schwefels. u. Chroms. u. Durchtropfen durch Salpeters.; dagegen ist die Destillation unnötig. Das Kalomel mufs vor der Einw. des Lichtes geschützt werden. Wird auf die Temperatur keine Rücksicht genommen, so sind die gewöhnlichen Elektroden nur bis auf 0,001—0,002 Volt konstant. Der Temperaturkoeffizient beträgt für Temperaturen zwischen +10 und +30° +0,000 675—0,000 00 (t—15). Der absolute Wert der elektromotorischen Kraft der Kalomelelektrode ist nach den Unterss. von OSTWALD u. PASCHEN und von ROTHMUND 0,560 Volt. (Z. Physik. Chem. **17**. 62—86. 28/5. Leipzig. Lab. von OSTWALD.) BODLÄNDER.

Ernst Beckmann u. A. Stock, *Beiträge zur Bestimmung von Molekulargröfsen. II. Über die Molekulargröfse des Jods in Lösungen* (vgl. **95**. I. 415). GAUTIER und CHARPY (**90**. I. 461) haben auf Grund von Siedepunktsbestimmungen angegeben, dafs Jod in seinen braunen Lsgg. in Ä. und Acetophenon das Molekulargewicht J_4, in den roten und violetten Lsgg. in Bzl. und CS_2 kleineres Molekulargewicht besitze. Die kryoskopische Unters. der Lsgg. des Jods in p-Xylol, Äthylenbromid, Bromoform, Naphtalin, Eg. und Urethan ergab das Molekulargewicht J_2. Verd. Lsgg. in Bzl. ergeben das nämliche Molekulargewicht, konzentrierte aber ein höheres. Es wurde festgestellt, dafs Benzol beim Auskrystallisieren festes Jod aufnimmt, wodurch die Depression zu klein wird. Bei Berücksichtigung des hierdurch verursachten Fehlers ergiebt sich auch für die Lsgg. des Jods in Bzl. das Molekulargewicht J_2. Mit p-Xylol bildet Jod keine feste Lsg. Das Verhältnis der Konzentrationen des im flüss. und im festen Bzl. gel. Jods ist bei verschiedenen Konzentrationen ein konstantes, woraus sich ergiebt, dafs auch im Zustande fester Lsg. Jod das Molekulargewicht J_2 besitzt. Bei den Siedepunktsbestimmungen der Lsgg. des Jods ist die Menge des mit dem Lösungsmittel verdampfenden Jods zu berücksichtigen; für die Korrektion hierfür werden die Formeln angegeben. Für violette, rote und braune Lsgg. des Jods in Tetrachlorkohlenstoff, Chlf., Äthylenchlorid, Bzl., Äthylalkohol, Methylalkohol, Methylal und Aceton ergab sich bei Berücksichtigung dieser Korrektion das Mole-

kulargewicht J_2. Es mufste für diese Bestimmungen auch das Verhältnis des Joddampfes zu dem Dampf des Lösungsmittels festgestellt werden, und es ergab sich, dafs das Verhältnis der Konzentration des Jods im Dampf zur Konzentration in der Lsg. konstant ist. Auch daraus folgt, nach dem HENRY'schen Gesetze, dafs das gel. Jod die Formel J_2 besitzen mufs wie das gasförmige.

GAUTIER und CHARPY geben an, dafs zwischen den braunen Lsgg. des Jods u. den violetten ein Unterschied im Verhalten gegen Bleiamalgam existiere, das mit letzterem eine grüne Fällung von Quecksilberjodür gebe, mit ersteren gelbe Ndd. von Bleijodid. Dieser Unterschied ist aber auf die verschiedene Löslichkeit des Quecksilberjodids zurückzuführen. Die bei 23° gesättigten Lsgg. von Quecksilberjodid in:

	Chloroform	Benzol	Äther	Aceton	Äthylalkohol	Methylalkohol
enthalten:	0,071	0,247	0,551	2,005	2,00	3,975%

Die Fll., in denen das Quecksilberjodid am leichtesten löslich ist, geben beim Schütteln mit Jod und Bleiamalgam gelbe Ndd. von Bleijodid, weil das gelöste Quecksilberjodid sich schnell mit dem Blei umsetzt, während das in Chlf. wl. Quecksilberjodid durch das überschüssige Quecksilber des Amalgams zu Quecksilberjodür reduziert wird. Die Vff. halten es für möglich, dafs die verschiedenen Färbungen der Jodlsgg. auf Bildung gelöster Additionsverbb. von Jod u. Lösungsmittel zurückzuführen sind, deren Ggw. den Siedepunkt und den Gefrierpunkt nicht wesentlich beeinflussen würde. Hierfür spricht vielleicht der Umstand, dafs die Dampfspannung des Jods über den verschiedenen Lsgg. bei gleicher Konzentration und gleicher Temperatur nicht die gleiche ist. — Der von KRÜSS und THIELE (**94**. II. 580) ausgesprochenen Ansicht, dafs die Moleküle des Jods in der Lsg. Komplexe $(J_2)_n$ bilden, die sich nur gegen das Licht, nicht aber bei der Bestimmung des Gefrier- u Siedepunktes als Komplexe verhalten, wird von den Vffn. entgegengetreten. Die charakteristische Farbe der Lsgg. der Pikrate des Naphtalins, Anthracens u. Phenanthrens trotz des durch K. und F. der Lsgg. festgestellten Zerfalls der Pikrate in die Komponenten, auf welche KRÜSS u. THIELE zum Vergleich hinweisen, rührt, wie BEHREND gezeigt hat, und wie auch von den Vffn. kolorimetrisch nachgewiesen wird, von den in der Lsg. vorhandenen nicht völlig dissociierten Molekülen der Pikrate her, neben denen die Moleküle der Komponenten in überwiegender Anzahl zugegen sind; die Menge der nicht dissociierten Moleküle der Pikrate ist bei einem Überschufs der einen oder der anderen Komponente durch das Gesetz der Massenwirkung bestimmt. (Z. Physik. Chem. **17**. 106—35. 28/5. Erlangen. Lab. f. angew. Chemie.) BODL.

Launcelot N. Andrews und **Carl Ende**, *Eine Studie der physikalischen Eigenschaften von Chlorlithiumlösungen in Amylalkohol.* Für Lsgg. von einem Molekül Chlorlithium in 0,537—4096 Litern wasserfreien Amylalkohols wurden festgestellt: D., Zähigkeit, Brechungsvermögen u. Leitfähigkeit, sowie für Lsgg. in 0,88—8 Litern auch die Siedepunktserhöhung. Die molekulare Leitfähigkeit steigt mit der Verdünnung von 0,14 bis auf 4,04 und wurde für unendliche Verdünnung zu 4,79 berechnet. Die Dissociationskonstante ist angenähert 0,001 für alle Lsgg., die verdünnter sind als $^1/_{16}$ Normal. In konzentrierten Lsgg. findet die Bildung von Molekülkomplexen statt, was aus der Leitfähigkeit hervorgeht, und daraus, dafs die Molekulargröfse in Lsgg. von $^1/_4$ u. $^1/_8$ Normal die normale ist und in konzentrierten Lsgg. regelmäfsig bis auf 71,5 steigt. (Z. Physik. Chem. **17**. 136—44. 28/5. 5/1. Lab. der Iowa-Universität.) BODLÄNDER.

Heinrich Goldschmidt, *Die molekulare Löslichkeitserhöhung I.* Die Umwandlungstemperatur, bei welcher ein Hydrat in das Anhydrid oder in ein niedrigeres Hydrat übergeht, ergiebt sich aus dem Schnittpunkt der Löslichkeitskurve des Hydrats mit der des Anhydrids, resp. des niedrigeren Hydrats. Die Umwand-

lungstemperatur eines Hydrats wird in Gegenwart einer wässerigen Lösung eines fremden Körpers niedriger sein als in Abwesenheit des letzteren, weil der Fremdkörper die Dampfspannung herabdrückt, und die Wasserabspaltung aus dem Hydrat immer bei gleicher Dampfspannung erfolgen muſs, somit bei niedrigerer Temperatur stattfindet, wenn der Fremdkörper zugegen ist, als wenn er fehlt. Die Umwandlungstemperatur wird also ebenso wie die Dampfspannung durch äquimolekulare Mengen aller Nichtelektrolyte gleich stark herabgesetzt. Wenn die Löslichkeitskurve des niedrigeren Hydrats oder des Anhydrids durch die Ggw. des Fremdkörpers nicht beeinfluſst wird, muſs die Löslichkeit des höheren Hydrats in Ggw. des Fremdkörpers entsprechend steigen, damit der Schnittpunkt der beiden Löslichkeitskurven mit dem erniedrigten Umwandlungspunkte zusammenfällt. Es wird also auch die Löslichkeit eines Hydrats durch äquimolekulare Mengen aller Nichtelektrolyte gleich stark erhöht werden, und hieraus ergiebt sich ein neuer Weg der Molekulargewichtsbestimmung. (Der Satz kann nur in der unmittelbaren Nähe des Umwandlungspunktes streng gelten, da der Einfluſs des Fremdkörpers auf die Löslichkeitskurve nur insoweit festgestellt ist, als die Lage des Umwandlungspunktes durch sie bestimmt wird. Es ist aber nicht notwendig, daſs die Löslichkeitskurve des höheren Hydrats bei Ggw. des Fremdkörpers parallel derjenigen bei Abwesenheit des Fremdkörpers ist. In der That zeigen sich bei den Verss. um so gröſsere Divergenzen der beiden Kurven desselben Hydrats, je gröſser die Entfernung vom Umwandlungspunkte ist. Ref.)

Die Prüfung der theoretischen Folgerungen wurde an wss. Lsgg. des *p-Nitrophenolnatriums*, $C_6H_4<^{NO_2}_{ONa}$, vorgenommen, welches ein hellgelbes wl. Tetrahydrat und ein Dihydrat giebt. Die Umwandlungstemperatur des Tetrahydrats in das Dihydrat liegt nach dilatometrischer Unters. nahe bei 36° und nach dem Schnittpunkt der Löslichkeitskurven des Tetrahydrats und des Dihydrats bei 35,79°. Es wurden die Löslichkeiten des Tetrahydrats und des Dihydrats in reinem W. unters. und in solchem, welchem zu 1000 ccm je 1 g-Molekül Harnstoff, Glycerin, Aceton, Acetonitril, Propionitril, Urethan oder Äthylalkohol zugesetzt waren. In den Lsgg. dieser Stoffe mit Ausnahme des Alkohols war die Löslichkeit des Tetrahydrats u. des Dihydrats gröſser als in reinem Wasser. In äquimolekularen Lsgg. des Harnstoffes, Glycerins, Acetons u. Propionitrils war die Löslichkeit nahezu gleich, beim Acetonitril war die Löslichkeitserhöhung etwas niedriger, beim Urethan etwas höher. Die Löslichkeit des Dihydrats wurde durch die sechs Stoffe etwa in demselben Verhältnis erhöht als die des Tetrahydrats. A. beeinfluſst die Löslichkeit des Tetra- und des Dihydrats fast gar nicht, und das ist vielleicht auf die Löslichkeitserniedrigung der anhydrischen Salze durch A. zurückzuführen (vgl. BODLÄNDER **91**. I. 776). Das Verhältnis der molekularen Löslichkeitserhöhungen des Tetrahydrats und des Dihydrats läſst sich theoretisch berechnen, und die berechneten Werte stimmen für Harnstoff, Glycerin, Aceton und Urethan nahe mit den gefundenen überein. (Z. Physik. Chem. 17. 145—63. 28/5. Amsterdam. Univ.-Lab.) BODLÄNDER.

S. G. Hedin, *Über die Bestimmung isosmotischer Konzentrationen durch Zentrifugieren von Blutmischungen.* Aus Anlaſs der Arbeit von KÖPPE (**95**. I. 734) teilt der Vf. die Ergebnisse seiner Verss. mit über die Bestimmung des Molekulargewichts von Salzen durch Zentrifugieren eines Gemisches von Blut u. Salzlsg. in graduierten Thermometerröhrchen von 70 mm Länge und Feststellung der Lsgg., die ein gleiches Volum der Blutkörperchen gaben wie eine 1%ige Salpeterlsg. Die Dissociationswerte, welche der Vf. erhalten hat, sind meist höher als die von KÖPPE u. stimmen besser mit den kryoskopisch und aus der Leitfähigkeit erhaltenen Werten überein. Es scheint, daſs KÖPPE für die als Vergleichsflüssigkeit bei seinen Verss. gewählte

Dichromatlsg. zu kleine Zahlen erhalten hat. Der Hämatokrit ist nicht brauchbar für Ammonsalze, da sie das Hämoglobin zerlegen, sowie für die Alkalicarbonate. Besser als Menschenblut eignet sich für die Verss. Tierblut, von welchem man leicht gröfsere Mengen auf einmal erhalten kann; dasselbe wird vor dem Vers. defibriniert oder mit 0,1% Natriumoxalat versetzt. Wendet man Menschenblut an, so kann die Koagulation während des Zentrifugierens das Volum zu grofs ergeben. (Z. Physik. Chem. **17**. 164—70. 28/5.) BODLÄNDER.

G. Bakker, *Zusammenhang zwischen den Gesetzen von Mariotte, Gay-Lussac und Joule. II.* Der Vf. weist mathematisch nach, dafs jedes der drei Gesetze eine Folge der drei übrigen ist, und leitet daraus ab, welche Abweichungen ein Gas von dem einen Gesetze zeigen mufs, wenn es von den beiden anderen in bestimmtem Sinne abweicht. (Z. Physik. Chem. **17**. 171—72. 28/5. Schiedam.) BODLÄNDER.

F. W. Küster, *Über die Molekulargröfse krystallisierter Substanzen, hergeleitet aus Löslichkeitsverhältnissen isomorpher Mischkrystalle.* Das Verteilungsverhältnis eines krystallisierten Stoffes zwischen einer flüssigen Lsg. u. einer isomorphen festen Mischung des Stoffes mit einem anderen wird sich am besten feststellen lassen, wenn der als festes Lösungsmittel dienende isomorphe Stoff in dem flüssigen Lösungsmittel nicht l. ist. Das ist der Fall beim *Naphtalin*, welches mit dem in W. l. β-Naphtol isomorph aber selbst ganz unlöslich in W. ist. Naphtalin und β-Naphtol erstarren aus der Schmelze als homogene Mischungen. Der Vf. zieht diese den Angaben von BIJLERT widersprechende Folgerung aus dem sehr regelmäfsigen Gang der Erstarrungspunkte der Gemische bei wechselndem Mischungsverhältnisse, welcher mit dem für isomorphe Gemische berechneten (vgl. KÜSTER **92**. I. 265) sehr nahe übereinstimmt. Die auf diesem Wege erhaltenen homogenen Mischungen wurden mit W. bis zur Sättigung desselben behandelt, und das Verteilungsverhältnis des β-Naphtols zwischen W. und fester Lsg. wurde festgestellt. Es ergab sich, dafs die Löslichkeit des β-Naphtols mit steigendem Gehalt desselben in dem Naphtalingemisch zunimmt und sogar in gewissen Gemischen gröfser wird als die Löslichkeit des reinen β-Naphtols. Von einem bestimmten Gehalt an β-Naphtol in der festen Lsg. an ändert sich die Löslichkeit bei zunehmendem β-Naphtolgehalt nicht mehr und bleibt derjenigen des reinen β-Naphtols gleich. In dem ansteigenden Teile der Kurve ist das Verhältnis K_m des β-Naphtols im festen Gemisch dem Verhältnis des β-Naphtols in der Fl., K_w nicht proportional, sondern es besteht die Beziehung $\frac{\sqrt{K_m}}{K_w} = \text{konst.}$ Daraus folgt, dafs das physikal. Molekül des krystallisierten β-Naphtols in den isomorphen Gemischen doppelt so grofs ist als das einfache Molekül des gelösten β-Naphtols. Die feste isomorphe Mischung besteht demnach aus Molekülen $(C_{10}H_8O)_2$ und $(C_{10}H_8)_2$, oder aus Molekülen $C_{10}H_8.O.C_{10}H_8$. Letztere sind nach Ansicht des Vfs neben Molekülen $(C_{10}H_8)_2$ in den Mischungen vorhanden, die dem aufsteigenden Ast der Kurve entsprechen, d. h. denjenigen, in denen die Löslichkeit des β-Naphtols mit steigendem Gehalt an demselben zunimmt. Hat die Menge des β-Naphtols eine gewisse Grenze erreicht, so bestehen in der festen Mischung Moleküle $(C_{10}H_8O)_2$, deren Löslichkeit dieselbe ist, wie die des reinen gleichfalls aus Molekülen $(C_{10}H_8O)_2$ bestehenden β-Naphtols und kleiner als die Löslichkeit des in den Molekülen $C_{10}H_8O.C_{10}H_8$ enthaltenen β-Naphtols. Bei längerer Behandlung der festen Mischungen, aus denen mehr β-Naphtol in Lsg. geht als aus reinem β-Naphtol, sinkt die Löslichkeit wieder, indem reines Naphtol krystallisiert. Aus der Löslichkeitserniedrigung des β-Naphtols gegenüber dem W. durch die Mischung des β-Naphtols mit Naphtalin läfst sich nach den Entwicklungen von NERNST (**90**. II. 373) und dem Vf. (**94**. I. 544) das Molekulargewicht des β-Naphtols bestimmen. Diese Bestimmung ergiebt unter der Annahme, dafs die Moleküle $C_{10}H_8O.C_{10}H_8$ Lösungsmittel, und die Moleküle $(C_{10}H_8)_2$

die gel. Substanz sind, Zahlen, die mit den beobachteten übereinstimmen, und hierin findet der Vf. eine Bestätigung seiner Schlüsse. (Verh. d. Vers. deutsch. Ntf. und Ärzte **1894**. 104—9. [27/2*.] Wien.) BODLÄNDER.

G. Ciamician und **F. Garelli**, *Beiträge zur Lehre von den festen Lösungen.* Aus flüssigen Mischungen cyklischer, gleichartig gebauter „Grundstoffe" scheiden sich beim Erstarren feste Lsgg. aus u. geben somit zu geringe Gefrierpunktserniedrigungen. Gleiches gilt für die gleichartigen Derivate der Grundstoffe, z. B. für α-Thiophens. und α-Carbopyrrols. in Benzoës., sowie für die Acetylpyrrole und das Acetothienon in Acetophenonlsg. Die Addition von Wasserstoffatomen bewirkt bei cyklischen Stoffen keine Änderung im kryoskopischen Verhalten. Pyrrol u. Pyrrolin, Chinolin und Tetrahydrochinolin zeigen gegen Bzl. oder Naphtalin das gleiche Verhalten. Auch Maleïnsäureanhydrid in Bernsteinsäureanhydrid giebt eine zu geringe Depression. Dagegen ist die Depression von analogen Körpern mit offener Kette normal, so von Butters. in Crotons., von Öls. in Stearins. — Die VAN'T HOFF'sche Theorie der festen Lsgg. ist mit der Annahme nicht vereinbar, daſs bei vollkommen isomorphen Körpern die FF. der isomorphen Gemenge sich nach der Mischungsregel aus den FF. der Komponenten berechnen lassen. (Verh. d. Vers. deutsch. Ntf. u. Ärzte **1894**. 109. 27/9.* Wien.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

Fausto Sestini, *Reklamation der Entdeckung der Ozonbildung aus Kaliumchlorat.* Gegenüber der Arbeit von O. BRUNCK (**93**. II. 522) macht Vf. darauf aufmerksam, daſs GIUSEPPE OROSI schon vor 22 Jahren die folgenden Thatsachen veröffentlicht hat. Sand und gepulverter, calcinierter Bimsstein ozonisieren den Sauerstoff, welcher sich aus Kaliumchlorat entwickelt. Mengt man zum chlors. Kali Sand und wenig Tierkohle, so entsteht unter zeitweiligem Funkensprühen ein ozonreiches Gas, ebenso wenn die Tierkohle durch Zucker oder eine andere feste organische Verb. ersetzt wird. Ozonhaltiger Sauerstoff entsteht auch, wenn Kaliumchlorat mit Eisenfeile erhitzt wird. Die Entw. von Sauerstoff aus chlors. Kali wird schwer, wenn geringe Mengen von KOH zugegen sind, u. das entwickelte Gas ist frei von Ozon. (L'Orosi **18**. 5—8. Januar. Pisa. Univ.-Lab. für Agr.-Chem.) FROMM.

Paul Sabatier und **J. B. Senderens**, *Über die Reduktion des Stickoxyduls durch die Metalle in Gegenwart von Wasser.* Die früher (Seite 10) schon beobachtete Reduktion des Stickoxyduls wurde eingehender unters. — *Stickoxydul in Gegenwart von feuchtem Eisen.* Das gereinigte Gas wurde in einen Kolben, der mit Eisenfeile und W. gefüllt und durch Hg abgesperrt war, geleitet. Die Zus. des Gases war:

	N_2O	N	H
Am Anfang	95 %	5 %	—
Nach 25 Tagen	12,1%	83,4%	4,5%
Nach 44 Tagen	2,8%	88,2%	9 %
Nach 66 Tagen	—	83 %	17 %

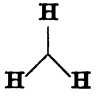
Beim Eintragen von Eisenfeile in N_2O war die Reduktion langsamer. — Ganz ähnlich war die Einw. anderer Metalle, wie Mg, Zn u. Cd. (C. r. d. l'Acad. sciences **120**. 1212—15. [4/6.*].) HESSE.

Clève, *Über die Dichte des Heliums.* LANGLET, welcher sich im Labor. von Upsala mit Unterss. des Heliums beschäftigte, hat die Dichte des Heliums zu 0,139,

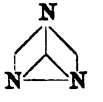
bezogen auf Luft = 1, u. 2,02 bezogen auf H = 1, gefunden, welche Zahl niedriger ist, als die von RAMSAY angegebene. Das Helium wurde dadurch gewonnen, daſs das aus dem Cleveït erhaltene Gas vom H durch Überleiten über CuO u. vom N durch metallisches Mg befreit wurde. Dasselbe enthielt kein Argon. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1212. [4/6.*].) HESSE.

Bohuslav Brauner, *Notiz über Gase vom Typus des Heliums und Argons.* Der Vf. hat aus Cerit durch Evakuation in Ggw. oder Abwesenheit von Sulfat ein Gasgemisch erhalten, welches aus Gasen vom Typus des Argons oder Heliums zu bestehen scheint. Der Vf. glaubt, daſs Helium ein Kondensationsprod. aus drei Atomen Wasserstoff, Argon ein solches aus drei Atomen Stickstoff sei, deren Konstitution der Vf. durch die Formeln I. und II. verständlich zu machen glaubt. Helium scheint vom Aluminium absorbiert zu werden, was aus Beobachtungen mit einem GEISSLER'schen, mit Aluminiumelektroden versehenen Rohr hervorgeht. (Chem. News **71**. 271. 7/6.) BODLÄNDER.

I.



II.



Ladislaus Natanson, *Über die kritische Temperatur des Wasserstoffes.* Macht man die Voraussetzung, daſs Gase, für welche die Gasgleichung:

$$pv = \frac{C}{M} t$$

gilt, worin M das Molekulargewicht, C eine Konstante ist, dem Gesetz der thermodynamischen Übereinstimmung mit Strenge genügen, so ergiebt sich für die kritische Temperatur t_c, den kritischen Druck p_c und das kritische Volum v_c die Beziehung:

$$t_c = A M p_c v_c,$$

worin A eine neue Konstante ist. Der Wert von A ist nach Verss. an O_2, C_2H_4, SO_2, N_2O, $C_4H_{10}O$, N_2 angenähert dem für CO_2 gefundenen Werte 0,4344 gleich. Es ergiebt sich aus ihm und t_c und p_c die kritische Dichte $\frac{1}{v_c}$ für:

O_2	CO	NO	A	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	
0,464	0,328	0,524	0,586	0,202	0,216	0,230	g/ccm

Von Interesse ist die regelmäſsige Zunahme der kritischen Dichte vom CH_4 zum C_3H_8. Für Wasserstoff hat OLSZEWSKI den kritischen Druck zu 20 Atmosphären bestimmt; das kritische Volum läſst sich aus der Kompressibilität nach der Gleichung von VAN DER WAALS zu 23,45 ccm/g berechnen, und hieraus ergiebt sich t_c zu —232°. K. des Wasserstoffes muſs, wenn das Gesetz der thermodynamischen Übereinstimmung gilt, —244° sein, und K. bei 1,5 mm Druck —254,2°. Auf anderem Wege läſst sich aus den Beobachtungen von OLSZEWSKI als kritische Temperatur des Wasserstoffes der Wert —228° ableiten. (Z. Physik. Chem. **17**. 43—48. 28/5.) BODLÄNDER.

Paul Sabatier, *Über wasserhaltige Metallchloride. Antwort von Lescoeur.* Vf. stellte als Antwort auf die von LESCOEUR gemachten Einwürfe (**94**. II. 609) eine erneute Unters. von Eisenchlorür und Kupferchlorid an. — *Eisenchlorür.* Fe wurde in reiner HCl gelöst u. die Lsg. in Ggw. überschüssigen Eisens mehrere Stunden im H-Strom gekocht, die filtrierte Lsg. in CO_2-Atmosphäre zur Krystallisation gestellt, ausgeschiedene Krystalle im CO_2-Strom abgesaugt und analysiert. Die erhaltenen Resultate stimmen auf $FeCl_2.4H_2O$. Aus den Mutterlaugen wurden die gleichen

Krystalle, deren Lösungswärme bei 14° auf + 2,7 Cal. bestimmt wurde (THOMSEN: + 2,8 Cal.), erhalten. Das von LESCOEUR erhaltene Hydrat, $FeCl_2.6H_2O$, konnte Vf. nie isolieren. — *Kupferchlorid.* Nach LESCOEUR ist das in der Wärme unter 80° erhaltene Prod. nicht das wasserfreie Anhydrid, sondern $CuCl_2.H_2O$. — Durch Erhitzen des grünen Chlorids in einem trockenen HCl-Strom auf 150° wurde das wasserfreie $CuCl_2$ dargestellt, dessen Lösungswärme (ca. 11 Cal.) identisch war mit der des früher mit P_2O_5 oder durch Trocknen unter 100° erhaltenen Chlorids. Auch durch Erhitzen auf 60° (1 Monat lang) entstand das wasserfreie Chlorid $CuCl_2$ im wesentlichen. (Bull. Soc. Chim. Par. [3.] **13**. 598—601. [10/5.*].) HESSE.

L. Hugounenq, *Die Einwirkung des Wassers u. Alkohols in Gegenwart anderer Metalle auf das Aluminium des Handels.* Von RICHE (**95**. I. 321) ist gezeigt worden, daſs die Zinn-Aluminiumlegierungen von W. angegriffen werden. Vf. berichtet, daſs in der ophthalmologischen Klinik, l'Hôtel-Dieu, zu Lyon Messer aus Aluminium, welche mit Nickelpincetten in absol. A. eingetaucht waren, bald korrodiert sich zeigten, u. daſs sich am Boden des Gefäſses gelatinöse Thonerde abgelagert hatte. Der A. war rein. Aus diesem Grunde hat Vf. das Verhalten des W. u. des teils über Kalk, teils über Baryt rektifizierten A., sowie des 92%igen A. zu Al geprüft.

Reines Aluminium wird sehr schwer vom W. angegriffen, wogegen das Aluminium des Handels in Berührung mit reinem W. u. unter Abschluſs der Luft schon nach einigen Tagen matt wurde; es entwickelte sich H_2, und von einem Punkte aus (wahrscheinlich demjenigen, wo Verunreinigungen von Si, Fe sich befanden) entstanden weiſse Absätze. Der Angriff vollzog sich auch, obgleich weniger energisch, in 92%igem A. In Berührung mit Pt, Sn, Au, Ag, Hg, Messing, Co, Cr wird Aluminium mit 92%ig. und absol. A. von W. gleich stark angegriffen, aber weniger intensiv bei Ggw. der beiden letztaufgezählten Metalle. Besonders stark vollzieht sich die Korrosion in Anwesenheit von Cu durch W. und starkem A., wogegen absol. A. hier weniger energisch einwirkt. Das letztere gilt vom Al_2 und Pb, Bi, Zn, Ni und Fe. Cd verhält sich anders; es verhindert das Angreifen des Al_2 in absol. A. und zum Teil auch in W. und 92%igem A. Dieser Prozeſs ist sicherlich die Folge elektrischer Rkk., bei denen Al_2 die Rolle des negativen Poles spielt.

Ist A. die angreifende Fl., so beobachtet man durchscheinende, gelatinöse Flocken, welche infolge ihrer Transparenz bläulichweiſs erscheinen; im W. bildet das angegriffene Metall weiſse, opake, krümelige Effloreszenzen, die amorph erscheinen und unter dem Polarisationsmikroskop das Verhalten des Aluminiumhydrats zeigen. (J. Pharm. Chem. [6.] **1**. 537—39. 1/6.) PROSKAUER.

Hans Wislicenus u. Ludwig Kaufmann, *Amalgamiertes Aluminium mit Wasser als neutrales Reduktionsmittel.* Quecksilberamalgam entwickelt bei Berührung mit W. H. Das Verhältnis des Hg zu Al braucht nicht ein molekulares zu sein. Es genügte 1 Tl. Hg mit 45 Tln. Al, um die theoretisch zu erwartende Menge H zu liefern. Die Reduktionskraft ist stärker als die des Na-Amalgam. Da das Al-Amalgam mit A. nicht, mit den geringsten Spuren W., welche in demselben enthalten sind, aber noch energisch reagiert, so ist Al-Amalgam das beste Entwässerungsmittel für A. Dasselbe ist mit Ä. der Fall. Die Reduktion gestaltet sich daher sehr einfach. Die zu reduzierende Substanz wird am besten in Ä. oder sonst in A. gelöst, überschüssiges Al-Amalgam hinzugefügt und unter Umrühren H_2O zugegeben (tropfenweise). — *Darstellung des Aluminiumamalgams.* Entölte Aluminiumspäne ätzt man mit NaOH an, spült mit W. ab, läſst auf diese Späne eine ½%ige Sublimatlsg. 1—2 Min. einwirken und wiederholt diese Operationen noch einmal, spült dann mit W., A. u. Ä. ab u. bewahrt das Präparat unter PAe. auf. — Vff. geben einige Beispiele von der Wirksamkeit des Al-Amalgams, welches besonders bei empfindlichen Prodd. gute Dienste leistet. Bei der Reduktion des Oxalessigesters zu Äpfelsäure-

ester wurde eine Ausbeute von 70—80%, mit Na-Amalgam nur 50% erhalten. Nitrobenzol läfst sich sehr gut zu β-Phenylhydroxylamin reduzieren. — Vff. übertrugen die Verss. auch auf Fe, Zn, Mg, aber mit nicht so gutem Erfolg. — Aufserdem wurden Verss. zur Reduktion der verschiedensten organ. Verbb. angestellt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1323—27. 10/6. [22/5.] Würzburg. Univ.-Labor.) HESSE.

P. Schützenberger, *Beitrag zur Geschichte der Ceriterden.* (Forts. von **95**. I. 871 u. **95**. II. 14.) Nachdem aus den Nitraten das Ce durch Schmelzen derselben mit 8—10 Tln. Salpeter bei 320—330° entfernt war, wurde die durch Lösen in W. vom ausgeschiedenen CeO_2 abfiltrierte und wieder eingedampfte Salzmasse von neuem bei 350—360° geschmolzen, wobei sich noch Spuren Ce ausschieden, welche wieder durch Lösen und Filtrieren beseitigt wurden. Das Filtrat wurde eingedampft u. die rückständigen Nitrate fraktionsweise bei verschiedenen höheren Temperaturen geschmolzen, wobei jedesmal in W. unl. Abscheidungen der Erden (sous-nitrates) stattfanden, welche durch Lösen der Schmelzen in W. u. Abfiltrieren gewonnen werden konnten. Durch Überführung derselben in Oxalate u. weiter in Oxyde (der allgemeinen Formel M_2O_3) u. darauf in Sulfate erhielt Vf. aus den fünf ersten Fraktionen (Schmelztemperatur 400—420°) ein Atomgewicht 140—140,6, aus den übrigen vier Fraktionen (Schmelztemperatur 430—460°) ein Atomgewicht 139—138. Aus den ersten Fraktionen scheidet sich Didym ab, Lanthan sammelt sich in den letzteren an. Durch wiederholtes fraktioniertes Schmelzen der einzelnen fraktionierten Abscheidungen mit Salpeter etc., wie oben, wird die Trennung der Erden noch exakter. Für Didym wurde auf diese Weise ein Atomgewicht 143—143,5 gefunden; die Oxyde Di_2O_3 geben rötliche Salze, während die Salze der Lanthanoxyde, La_2O_3, farblos sind. Letztere konnten nach diesem Trennungsverf. in zwei Erden, deren Atomgewicht bei 138 und 135 liegen dürfte, zerlegt werden. — Durch ähnliche Behandlung des Monacits wurde ein Oxyd gewonnen, welches stark rosa gefärbte Salze gab, deren Absorptionsspektrum dem Neodym entsprach. Atomgewicht ca. 137,5. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1143 bis 1147. [27/5.*].) v. SODEN.

Henryk Arctowski, *Über die Flüchtigkeit des Chromsäureanhydrids.* Wie Vf. nachweist, ist das Chromsäureanhydrid schon weit unter seinem Schmelzpunkt flüchtig. Zur Demonstration dient der Apparat Fig. 10. Er besteht aus einer Flasche, in welcher sich einige Chromsäurekrystalle befinden. Durch den Stopfen geht eine enge, U-förmige Röhre, durch welche ein schneller Wasserstrom fliefst; eine zweite Röhre verbindet die Flasche mit einer Wasserstrahlpumpe. Man evakuiert, um zunächst jede Spur W. zu entfernen, und erhitzt im Ölbade auf 125° unter einem Vakuum von ca. 16 mm. Nach viertägigem Erhitzen hatten sich etwa 2 mm lange, rote Nadeln in dem kälteren Teile des Gefäfses angesetzt. (Z. Anorg. Ch. **9**. 29—30. 25/5. [5/4.] Lüttich. Inst. de chim. gén.) MEYER.

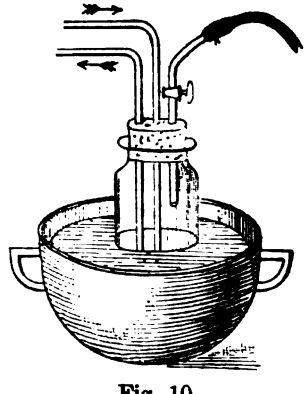


Fig. 10.

Gustav Rauter, *Über das Ferrocyankupfer.* Vf. stellte sich den durch Umsetzung von Ferrocyankalium mit Kupfersalzlsgg. entstehenden Nd. unter den verschiedensten Bedingungen dar, indem er Lsgg. mittlerer Konzentration von K_4FeCy_6 u. $CuSO_4$ benutzte. Der Nd. wurde abfiltriert, gut ausgewaschen u. analysiert. Derselbe enthielt stets K, indessen nicht als wesentlichen Bestandteil, vielmehr von einer

schwer auszuwaschenden Verunreinigung mit K_4FeCy_6 herrührend, da die Mengen an K sehr wechselten und im umgekehrten Verhältnis zur Auswaschbarkeit des Nd. standen. (Z. Angew. Chem. **1895**. 315—16. 7/6.) HAEFCKE.

Paul Straus, *Beitrag zur Kenntnis der Kupfer- und Mangancyanide. Über Mangano- und Manganicyankalium.* Vf. wollte ermitteln, ob sich von den Mangancyanverbb. zu den Eisencyanverbb. ein ähnlicher Übergang finden liefse, wie ihn SKRAUP für die Ferro- und Ferricyanverbb. nachgewiesen hat. SKRAUP erhielt aus Ferrocyankalium und Ferrichlorid einerseits, aus Ferricyankalium und Ferrosulfat andererseits das gleiche lösliche Berliner Blau, $Fe^{II}C_6N_6Fe^{III}K$, das sich nach dem Schema: $(Fe^{II}C_6N_6)\begin{matrix}Fe\\K\end{matrix}$ als Ferrikaliumferrocyanid oder nach $(Fe^{III}C_6N_6)\begin{matrix}Fe\\K\end{matrix}$ als Ferrokaliumferricyanid deuten läfst.

Die von CHRISTENSEN zur Darst. von Mangano- und Manganicyankalium gegebene Vorschrift leidet an dem Übelstande der Verwendung zu grofser Cyankaliummengen. Zur Darst. von Manganocyankalium löst Vf. 25 g 98%ig. Cyankalium in 50 g W. auf dem Wasserbade und setzt eine k. Lsg. von 15 g Manganacetat in 90 g W. zu. Nach weiterer Zugabe von 25 g Cyankalium und Erwärmen löst sich der entstandene Nd. vollkommen auf, und aus der filtrierten Fl. krystalliert das Manganocyankalium in dunkelvioletten, quadratischen Tafeln, die durch Digerieren mit etwas A. von anhaftendem Cyankalium befreit werden. — Zur Darst. von Manganicyankalium werden 40 g 98%ig. Cyankalium auf dem Wasserbade in 150 g W. gel. und in mehreren Portionen 15 g phosphorsaures Manganoxyd eingetragen. Der entstehende Nd. l. sich auf weiteren Zusatz von 20 g Cyankalium, und aus der tiefroten Lsg. krystallisiert das Manganicyankalium in rotbraunen Nadeln, welche aus einer 10%ig. h. Cyankaliumlsg. umkrystallisiert werden. Um die Krystalle ganz frei von Mutterlauge zu erhalten, stört man die Krystallisation durch Rühren und digeriert die abgesaugten Krystalle mit A.

Die Umsetzung von Manganocyankalium mit Eisensalzen konnte nicht studiert werden, da kein indifferentes Lösungsmittel für das völlig cyankaliumfreie Salz gefunden werden konnte. W. zers. dasselbe momentan in Cyankalium und $KMn(CN)_3$. Beständiger gegen W. ist das Manganisalz. Wurde die Lsg. desselben in luftfreiem W. unter Kühlung und unter Durchleiten von Wasserstoff zu einer Lsg. von Ferrosulfat gegeben, so entstand ein dunkelblauer Nd., der sich nach dem Auswaschen (ebenfalls unter Kühlung in Wasserstoffatmosphäre) an der Luft unter Cyanabspaltung schnell zersetzt. Dieses *Ferromanganicyanid* hat die Zus. $Fe_3Mn_2(CN)_{12}$ und liefert bei der Zers. mit Alkalien neben Ferricankalium, Eisenhydroxydul und Manganhydroxyd, kann also analog dem lösl. Berliner Blau entweder als:

$(Mn^{III}C_6N_6)\begin{matrix}Fe^{II}\\Fe^{II}\\Fe^{II}\end{matrix}$ Ferromanganicyanid

oder als

$(Fe^{II}C_6N_6)\begin{matrix}Mn^{III}\\Fe^{II}\\Mn^{III}\end{matrix}$ Manganiferroferrocyanid

aufgefafst werden. Diese Analogie zwischen Ferroferricyanid u. Ferromanganicyanid liefs erwarten, dafs auch zu den von MESSNER (**95**. I. 1004) dargestellten Kupfereisencyaniden analoge Manganverbb. existieren würden. Das in W. unl. und unbeständige Manganocyankalium liefs sich als Ausgangsmaterial nicht verwenden; versetzt man dagegen eine Lsg. von dreifach Kupfercyanürcyankalium, $(CuCN)_2(KCN)_6$, mit einer zur Zers. nicht ausreichenden Menge Manganacetat, so entsteht ein geringer Nd. von Mangancyanür, und aus dem Filtrat scheiden sich würfelförmige, weifse

Krystalle des *Kaliumcupromanganocyanids*, $K_2Cu_2Mn(CN)_6$ ab, welche isomorph mit Messner's Kaliumcuproferrocyanid zu sein scheinen. Letzteres läfst sich auf ganz analoge Weise aus dreifach Kupfercyanürcyankalium und Ferrosulfat gewinnen. Das *Natriumcupromanganocyanid*, $Na_2Cu_2Mn(CN)_6$, wird ähnlich wie das Kaliumsalz aus Kupfercyanürcyannatrium und Manganacetat erhalten; es bildet vierseitige Prismen, die gegen W. verhältnismäfsig beständig sind. Durch Umsetzung mit Ammoniumnitrat entsteht das *Ammoniumcupromanganocyanid*, $(NH_4)_2Cu_2Mn(CN)_6$, in sechsseitigen Prismen.

In den Salzen $R_2Cu_2(Fe,Mn)(CN)_6$, läfst sich nun Eisen, resp. Mangan ebenfalls durch Kupfer ersetzen. Die Verb. $K_2Cu_2Cu(CN)_6$, das *Kaliumcuprocuricyanid*, entstand z. B., als versucht wurde, das einfach Kupfercyanürcyankalium, $(CuCN)_2(KCN)_3$, mit Ferrosulfat umzusetzen; es bildet sich auch bei der Behandlung von dreifach Kupfercyanürcyankalium mit Kupfersulfat. Nickel und Kobalt liefs sich an Stelle des Eisens, Mangans oder Kupfers nicht einführen, wohl aber gelangte man durch Behandlung von dreifach Kupfercyanürcyankalium mit Nickelnitrat zu einem Doppelsalze der Zus. $Cu_2(CN)_2.2KCN.2[Ni(CN)_2.2KCN]$. Das entsprechende Kobaltdoppelsalz liefs sich zwar darstellen, war aber nicht einheitlich, sondern enthielt stets gewisse Mengen Kobalticyankalium. (Z. Anorg. Ch. **9**. 6—18. 25/5. [25/3.] Würzburg. Technolog. Inst. d. Univ.) Meyer.

C. Hoitsema, *Palladium und Wasserstoff*. Troost und Hautefeuille haben aus ihren Verss. über die Absorption des Wasserstoffes durch Palladium gefolgert, dafs Palladium unter Wasserstoffaufnahme zunächst die Verb. Pd_2H bilde, die dann weiter Wasserstoff löse. Der Vf. hat aus der Phasenregel die verschiedenen Spannungskurven abgeleitet, welche ein Gemisch von Wasserstoff mit Palladium ergeben mufs, wenn die beiden Elemente Verbb. oder feste Lsgg. miteinander bilden. Die Existenz der Verb. Pd_2H ist durch die Verss. von Troost u. Hautefeuille nicht genügend sicher erwiesen. Es besteht allerdings ein horizontaler Kurventeil, bei dem der Druck konstant bleibt, während die Menge des vom Palladium aufgenommenen Wasserstoffs zunimmt; es ist aber nicht genügend festgestellt, bei welchem Wasserstoffgehalt der horizontale Kurventeil in den aufwärts gerichteten übergeht, und ob der Übergang scharf bei derselben Zus. für alle Palladiumvarietäten und für alle Temperaturen erfolgt. Der Vf. hat eine grofse Anzahl neuer Beobachtungen über die Aufnahme von Wasserstoff durch Palladiumschwamm, Palladiummohr und Palladiumblech bei wechselnden Drucken und bei Temperaturen, die von 20—200° in Abständen von je 10° zunahmen, angestellt, und teilt diese sowie einige bisher nicht veröffentlichte Beobachtungen von Roozeboom mit. Es ergiebt sich aus diesen Beobachtungen, dafs die Druckkurven einen Mittelteil besitzen, der nahezu, aber nicht völlig horizontal ist. Der Übergang des nahzu horizontalen Teils in den vorderen u. hinteren ansteigenden Kurventeil ist kein scharfer. Der Übergang in den letzten steigenden Teilen findet bei folgenden Wasserstoffgehalten statt:

10	50	100	120	150	180°
0,60	0,58	0,54	0,50	0,44	0,37

Atome Wasserstoff auf 1 Atom Palladium.

Die drei Teile der Kurven fallen bei Anwendung verschiedener Sorten Palladium, Blech, Schwamm oder Mohr nicht genau zusammen. Bei Temperatursteigerung wird der mittlere schwach geneigte Kurventeil immer kleiner.

Es ergiebt sich aus allem, dafs die Verbindung von Palladium mit Wasserstoff nicht existiert. Die besondere Gestalt der Druckkurven läfst sich vielleicht mit der Annahme vereinbaren, dafs Palladium zwei nicht mischbare feste Lsgg. mit Wasserstoff bildet. Hierbei müfste zwar das Mittelstück horizontal sein,

aber die Abweichungen von der horizontalen Lage lassen sich leicht aus einem wegen der Langsamkeit der Diffusion unvollkommenen Gleichgewicht erklären. Die Absorption des Wasserstoffs durch das Palladium ist zwar eine kontinuierliche; es zeigen sich aber Abweichungen von den Druckkurven bei anderen kontinuierlichen Absorptionen von Gasen, die vielleicht darauf zurückzuführen sind, daſs der im Palladium verdichtete Wasserstoff sich in einem Zustande befindet, der dem des fl. Wasserstoffs vergleichbar ist. Die kritische Temperatur eines Stoffes wird erhöht, wenn ein anderer Stoff darin gelöst ist; ebenso könnte die kritische Temperatur des Wasserstoffs durch die Bildung einer festen Lsg. mit Palladium erhöht werden. Dies folgert der Vf. aus dem Charakter von Kurven, welche die Änderung der Volume des in Palladium gelösten Wasserstoffs bei Änderungen des Drucks anzeigen; diese Kurven erinnern an diejenigen, welche die Beziehungen zwischen Volum und Druck bei Verdichtung von Dämpfen in der Nähe ihrer kritischen Temperatur angeben. — Die von VAN'T HOFF bei Einführung des Begriffs der festen Lsg. gegebene Berechnung des Molekülzustandes des Wasserstoffs, der in der angeblichen Verb. Pd_2H gelöst ist, stützt sich auf die Zahlen von TROOST u. HAUTEFEUILLE und auf deren Annahme der Existenz einer Verb. Pd_2H. Geht man davon aus, daſs sämtlicher Wasserstoff im Palladium nur gelöst ist, so ergiebt sich aus dem Gesetz von HENRY, daſs bei niederen Drucken der Wasserstoff in Form von Einzelatomen im Palladiumwasserstoff enthalten ist, bei höheren Drucken in Form von Doppelatomen. (Z. Physik. Chem. **17**. 1—42. 28/5. Anorgan.-chem. Lab. d. Univ. Leyden.) BODL.

Goldartige Legierung, besteht aus 94% Cu und 6% Sb. Cu wird in Fluſs gebracht, Sb zugegeben und nach Wiedereintritt des Flusses etwas Mg und $CaCO_3$ beigefügt. Die Legierung läſst sich strecken, polieren, löten und verändert unter Einw. von N_2O_3-Dämpfen und Ammoniaksalzen nicht die Farbe. Preis 1 sh. für ein Avoirdupoispfund. (Eng. and Min. Journ. **1895**. 226; DINGL. Pol. J. **296**. 216.) SCHMITZ-DUMONT.

T. K. Rose, *Notiz über das Schmelzen von Goldlegierungen.* Geschmolzene Legierungen von Gold mit Silber oder Kupfer erstarren homogen. Ist aber eine kleine Verunreinigung von Wismut oder Blei zugegen, so bleibt eine reichere Lsg. von Gold und Silber in Blei oder Wismut am längsten flüssig und wandert in die Mitte des Stückes, während die zuerst erstarrenden Teile der Legierung krystallinische Form annehmen. (Chem. News **71**. 278. 7/6.; London Chem. Soc. [16/5.*]). BODLÄNDER.

Organische Chemie.

P. Villard, *Physikalische Eigenschaften des Acetylens; Acetylenhydrat.* Das nach den Angaben von MOISSAN (**94**. I. 719) dargestellte Acetylen wurde nach einer früher für andere Gase angegebenen Methode (**94**. II. 15) gereinigt. Das Gas wird bei —85° fest, F. —81°. Es wurden die Dampfspannungen des Gases bei verschiedenen Temperaturen bestimmt:

Temperatur Grad	Druck in Atmosphären	Temperatur Grad	Druck in Atmosphären
—90 (festes Acetylen)	0,69	—23,8	13,2
—85	1,00	0°	26,05
—81 (F.)	1,25	+ 5,8	30,03
—70 (flüssiges Acetylen)	2,22	+11,5	34,8
—60	3,55	+15,0	37,9
—50	5,30	+20,2	42,8
—40	7,70	—	—

Der Unterschied dieser Zahlen von denen ANSDELL's erklärt sich daraus, daſs ANSDELL's Prod. wahrscheinlich etwas Acetylenchlorid enthielt. — Die Krystalle des festen Acetylens haben keine Einw. auf polarisiertes Licht. Der Löslichkeitskoeffizient des Gases in W. bei 0° wurde bei 4,65 Atm. zu 1,6 gefunden. — *Acetylenhydrat.* Dasselbe bildet sich in derselben Weise, wie früher (**94**. II. 514) für Stickoxydul und CO_2 angegeben worden ist. Dasselbe ist schwerer wie W., seine Krystalle wirken auf den polarisierten Lichtstrahl nicht ein. Die Dissociationstension wurde wie folgt festgestellt:

Temperatur in Grad	Druck in Atmosphären
0°	5,75
+ 4,6	9,4
+ 7,0	12,0
+ 9,6	16,4
+15,0	33,0

Unterhalb 0,5° zers. sich das Acetylenhydrat nicht merklich. Die Zus. des Acetylenhydrats wurde durch Messen des Gases bestimmt, welches sich bei der Zers. bildet. Vf. fand die Formel $C_2H_2.6H_2O$, welche das allgemeine Gesetz (**94**. II. 514) bestätigen. — Bei der Umwandlung von 1 g H_2O in Hydrat wurde eine Wärme von 0,143 Cal. entwickelt. Die daraus für 1 Mol. zu 15,4 Cal. berechnete Zahl nähert sich der für N_2O u. CO_2 gefundenen Zahl (15,0 Cal.). (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1262—65. [10/6.*].) HESSE.

Louis Henry, *Synthese von nitrierten Alkoholen.* Es wurde gefunden, daſs Nitromethan mit Aldehyden unter Bildung nitrierter Alkohole reagiert. Beim Mischen von Nitromethan mit Acetaldehyd ist keine Rk. zu konstatieren, weder in der Kälte, noch in der Wärme. Giebt man aber ein Stückchen KOH zur Lsg., so findet sofort lebhafte Rk. statt. Die Einw. von K_2CO_3 ist weniger heftig. Bei dieser Rk. steigt die Temperatur aber doch auf 70°. Bei 40° beginnt der Aldehyd, welcher anfangs auf der Fl. schwimmt, sich zu lösen. Durch Extrahieren der Lsg. mit Ä. nach dem Abkühlen u. Destillation des Extraktes im Vakuum erhält man den *Mononitroisopropylalkohol*, $CH_3.CH.OH.CH_2.NO_2$, farblose Fl. von schwachem Geruch und scharfem Geschmack, K_{20}. 112°, D^{18}. 1,1910, F. ca. —20°, mit den chemischen Eigenschaften eines A. u. eines Nitrokörpers. — Acetat, $CH_3.CH(C_2H_3O_2)—CH_2(NO_2)$, farblose Fl., unl. in W., mit demselben K. wie der A., D^{15}. 1,1670. — Durch Einw. von PCl_5 entsteht das Chlorid $CH_3.CHCl—CH_2NO_2$, farblose Fl., unl. in W., D^{15}. 1,2361, K. 172°, DD. 4,23 (berechnet 4,26).

Auf Formaldehyd (Methanal) reagiert das Nitromethan noch heftiger als auf Acetaldehyd. Das Einwirkungsprod. ist eine kryst. Verb., F. gegen 140°, l. in W., A., Aceton, unl. in Ä. Diese Verb. entspricht vielleicht der Formel $(NO_2—CH_2—CH_2)_2O$. — Mit Propionaldehyd entsteht bei einer weniger heftigen Rk. der vollkommen analoge sekundäre Nitrobutylalkohol. Mit dem höheren Mol.-Gew. der Aldehyde wird die Rk. weniger intensiv. — Das Dimethylketon (Propanon), $CH_3—CO—CH_3$, l. sich im Nitromethan auf, ohne daſs eine Verb. bei Einw. von KOH entsteht. Vf. glaubt, daſs dem an der Carbonylgruppe befindlichen H-Atom die Additionswirkung auf das Nitromethan zuzuschreiben ist. Die nitrierten AA., welche die Gruppe $HC(NO_2)$ oder CH_2NO_2 enthalten, wirken ihrerseits auf Aldehyde ein. Diese Einw. wurde bei Nitroisopropylalkohol auf Formaldehyd und Acetaldehyd konstatiert. Die Einwirkungsprodukte sind noch nicht untersucht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1265—68. [10/6.*].) HESSE.

T. Purdie und **J. Wallace Walker**, *Darstellung der aktiven Milchsäuren und die Drehung von deren gelösten Metallsalzen.* Nach den von den Vff. (**92**. II. 352. 702) beschriebenen Methoden wurden gröfsere Mengen der aktiven Milchss. dargestellt, und es wurden die Drehungen der Salze derselben in wss., alkoh. und wss.-alkoh. Lagg. bei verschiedenen Konzentrationen, sowie die Gefrierpunkte einiger dieser Lagg. festgestellt. Es wurden die Salze des Li, Na, K, Ag, Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd und Zinkammonium untersucht. In wss. Lag. drehen diese Salze entgegengesetzt den freien SS., und die Aktivität nimmt bei der Verdünnung zu mit Ausnahme der Silbersalze, deren Drehung bei der Verdünnung etwas abnimmt. Die Salze der Alkalimetalle, des Silbers, Bariums u. Strontiums haben ein gemeinsames Maximum der Drehung von 14,5°. Andere Salze zeigen Abweichungen von dem Gesetze von Oudemans, woraus hervorgeht, dafs nicht nur einfache Moleküle und deren Ionen in den Lagg. zugegen sind, sondern auch Molekülaggregate. Das wird durch Beobachtungen über die Drehung der Lagg. der Natrium- und Kaliumsalze in A. u. von anderen Salzen in wss. A. bestätigt. Die inaktiven Lithium- und Strontiumlaktate werden in ihren wss. Lagg., wie aus den Gefrierpunktserniedrigungen hervorgeht, in die aktiven Komponenten gespalten. Die Lagg. der Bariumsalze zeigen Gefrierpunkte, die darauf deuten, dafs in denselben vielleicht die racemische Form teilweise erhalten bleibt. (Chem. News **71**. 278. 7/6.; London Chem. Soc. [16/5.*].) Bodländer.

Ph. A. Guye und **Ch. Jordan**, *Ester der aktiven α-Oxybuttersäure.* Vff. haben neue Reihen von Derivaten der Oxybutters. (vgl. **95**. I. 774. 826) dargestellt, deren Eigenschaften in folgenden Tabellen angegeben sind:

I. *Acetylderivate der Links-Oxybuttersäureester.*

$C_2H_5CH.(O.COCH_3)COOR$	$[\alpha]_D$
Acetylbuttersäurebutylester	−27,9
Acetylbuttersäureisobutylester	−30,7
Acetylbuttersäureheptylester	−21,8
Acetylbuttersäureoktylester	−18,6

II. *Acylderivate der Rechts-Oxybuttersäureisobutylester.*

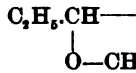
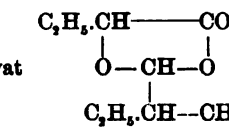
$C_2H_5.CH(OA).COOC_4H_9$	$[\alpha]_D$	
	korr.	beobachtet
Acetyloxybuttersäureisobutylester	+27,9	+27,9
Propionyloxybuttersäureisobutylester	+27,7	+20,5
Butyryloxybuttersäureisobutylester	+24,4	+18,0
Valeryloxybuttersäureisobutylester	+18,7	+13,9
Caproxyloxybuttersäureisobutylester	+16,1	+12,1
Nonanoyloxybuttersäureisobutylester	+12,1	+ 9,0
Benzoyloxybuttersäureisobutylester	− 1,2	+ 0,89

III. *Halogen- und Nitroderivate des Rechts-Oxybuttersäureisobutylesters.*

	$[\alpha]_D$
α-Chloroxybuttersäureisobutylester	−10,5°
α-Bromoxybuttersäureisobutylester	+ 8,2°
Nitroisobuttersäureisobutylester	−43,2°

IV. *Kondensationsprodukte mit Aldehyden.*

Dieselben wurden nach HENRY (**95**. I. 598) dargestellt.

	$[\alpha]_D$
Methylenderivat der Links-Säure,  . . .	−5,9°
Derivat  a. Rechtssäure + inaktives Valeraldehyd	+6,5°
b. Rechts-Säure + Rechts-Valeraldehyd	+8,4°

V. *Valeryloxybuttersäureamylester.*

Diese Ester wurden durch Einwirkung von Valerylchlorid auf Oxybuttersäureamylester dargestellt.

	$[\alpha]_D$
a. Racemische S. + racemischer A. + aktives Chlorid . . .	+ 0,1
b. Racemische S. + aktiver Alkohol + racemisches Chlorid .	+ 0,6
c. Aktive Säure + racemischer A. + racemisches Chlorid .	−15,3
d. Aktive Säure + aktiver Alkohol + aktives Chlorid . . .	−15,1

Vff. bemerken zu diesen Resultaten, daſs, wenn die Darst. von Formeln mittels des Tetraëderschemas festgehalten wird, die Verbb. der ersten Reihe rechtsdrehend, die der zweiten Reihe bis zur Butyrylverb. linksdrehend und vom Caproylderivat an rechtsdrehend sein müſsten. Analoge Verhältnisse müſsten in der dritten Reihe sein. Diese Anforderungen sind aber, wie die Resultate zeigen, wenig erfüllt. — Dagegen liefern die Ester der Reihe V. einen Beweis für die früher aufgestellte Regel (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **11**. 1178 und **13**. 457). Die algebraische Summe des Drehungsvermögens der drei Ester a., b. und c müſste gleich sein dem Drehungsvermögen von d. Die Differenz zwischen der berechneten (—14,6) und der beobachteten Zahl (—15,1) fällt in die Grenzen der Beobachtungsfehler. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1274—76. [10/6.*] Genf. Univ.-Lab.) HESSE.

Ph. Barbier und **L. Bouveault**, *Kondensation von gesättigten Aldehyden und Ketonen.* Die früher (**94**. I. 459) erwähnte Kondensation des Valeraldehyds mit Aceton wurde auf andere Aldehyde ausgedehnt. — *Hexenon.* Zu einer Lsg. von 100 g Propionaldehyd (Propanal) und 100 g Aceton in 1 l W. werden 50 ccm 10%ig. Sodalsg. gegeben, nach 12 Stdn. scheidet sich eine Fl. ab, welche im wesentlichen bei 136° siedet und den Geruch des Methylheptenons hat. Dieses Hexenon, C_2H_5.CH=CH—CO—CH_3, konnte nicht vom W. befreit u. daher nicht analysiert werden. — Oxim, K_6. 85°, Acetat desselben, K_9. 114°, D_0. 1,0005. — *Methylhexenon*, in gleicher Weise durch Kondensation von Isobutylaldehyd mit Aceton erhalten, K. 153—155°. Oxim, K_6. 100°, D_0. 0,9322. Acetat desselben, K_{10}. 126°, D^0. 0,9775. — Von den dargestellten Verbb. lassen sich schwer kryst. Verbb. erhalten. Es wäre das besonders interessant wegen des Vergleiches des synthetisch dargestellten Methylheptenons mit den natürlich vorkommenden Isomeren (**94**. I. 1080), welche sich voneinander nur durch verschiedene Stellung der doppelten Bindung unterscheiden. Es gelang, ein Kondensationsprod. des Methylheptenons mit dem Amidoguanidin nach BAEYER (**94**. II. 436) darzustellen. Das Nitrat des Methylheptenonamidoguanidins:

$$(CH_3)_2.CH-CH_2-CH-CH-C(CH_3)=N-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-NH_2.NO_3H$$

ist ein in W. unl. Öl, das **Pikrat** ist krystallisiert. Dasselbe wurde durch Krystallisation aus A. rein erhalten, wl. in k. A., ll. in h. A., unl. in W.

Die Kondensationsverss. von Önanthol mit Aceton ergaben nur Kondensationsprodd. des ersteren. — Acetophenon bildet mit Valeraldehyd keine Verb. — Methylpropylketon bildet mit Propionaldehyd nur geringe Mengen des Kondensationsprod. $(C_9H_{14}O)_n$, K_g. 128°. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab ein Resultat, aus welchem hervorgeht, daſs diesem Prod. nicht die einfache Formel zukommt. — Vff. schlieſsen aus ihren Verss., daſs von allen Ketonen sich das Aceton allein mit den Aldehyden leicht verbindet, und daſs die Reaktionsfähigkeit der letzteren mit wachsendem Molekulargewicht abnimmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1269—72. [10/6.*].) HESSE.

Augustus E. Dixon u. R. E. Doran, *Derivate der Succinyl- und Phtalyldithiocarbimide.* Bei Erwärmung von Bleirhodanid mit Succinylchlorid u. trockenem Bzl. entsteht nach der Gleichung:

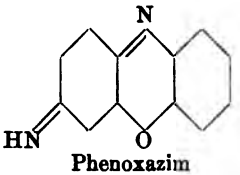
$$C_2H_4(COCl)_2 + Pb(SCN)_2 = PbCl_2 + C_2H_4(CO.NCS)_2$$

Succinyldithiocarbimid, eine stechend riechende, sehr unbeständige Verb., die in Bzl. in allen Verhältnissen l. ist und durch Silber oder alk. Bleisalze leicht entschwefelt wird. Die Benzollsg. giebt auf Zusatz von Basen die entsprechenden symmetrischen Dithioharnstoffe. Aus Anilin entsteht *Succinyldiphenylthioharnstoff*, $C_2H_4(CO.NH.CS.NH.C_6H_5)_2$, seidenförmige Nadeln, die unter Zers. bei 210—210,5° schm. Die Verb. wird leicht entschwefelt und wird durch verd. Alkalien oder alkoh. Ammoniak unter Abspaltung von Phenylthioharnstoff zers. *Succinyldi-o-tolyldithioharnstoff* hat F. 217—218°, *Succinyldi-α-naphtyldithioharnstoff* hat F. 224—225°. *Succinyldimethyldiphenyldithioharnstoff* aus Methylanilin hat F. 137—138°. Das aus Thiocarbimid u. Phenylhydrazin dargestellte *Succinyldiphenyldisemithiocarbazid*, $C_2H_4(CO.NH.CS.NH.NH.C_6H_5)_2$, hat F. 220° u. giebt bei Behandlung mit wasserfreiem A. *Dithiourethan*, $C_2H_4(CO.NH.CS.OC_2H_5)_2$, F. 166—167°. Aus Phtalylchlorid und Bleirhodanid wurde eine Lsg. von *Phtalyldithiocarbimid* dargestellt, welche sich mit Basen unter Bildung von Thioharnstoffen verbindet. Von den Derivaten hat das des Anilins F. 209—210°, des o-Toluidins F. 152—153°, des Benzylamins F. 163°, des Methylanilins F. 184 bis 185°. Butylamin giebt ein rotes Öl. (Chem. News **71**. 278—79. 7/6.; London Chem. Soc. [16/5.*].) BODLÄNDER.

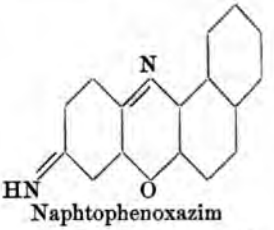
R. Godeffroy, *Beitrag zur Kenntnis der Pyrogallussäure.* In den bis jetzt dargestellten Verbb. der Pyrogalluss. erscheint immer nur ein H der OH-Gruppe durch Metalle ersetzt. Durch Vermischen einer wss. Pyrogallussäurelsg. mit überschüssiger $Ba(OH)_2$-Lsg. wurden lange, farblose Krystallnadeln erhalten, welche an der Luft bald schwarz werden, ohne sich jedoch nach längerem Liegen weiter zu zersetzen, und deren Zus. ziemlich gut der Formel $C_6H_3OH.O_2Ba + 4H_2O$ entspricht. Diese Krystalle sind unl. in W., A., Ä., ll. in verd. SS. und zersetzen sich mit sd. W. — Durch Vermischen einer alkoh. Lsg. von Pyrogalluss. mit Barytwasser fällt dieselbe Verb., jedoch nur mit 3 Mol. H_2O, direkt weiſs krystallinisch aus. (Z. österr. Apoth.-V. **33**. 377—80. 1/6.; Pharm. Ztg. **40**. 390. 12/6.) v. SODEN.

R. Möhlau, *Über Oxazinfarbstoffe.* Die Oxazinfarbstoffe können als Chinazinfarbstoffe betrachtet werden, in deren Molekül der Eintritt eines Sauerstoffatoms die Bildung eines neuen sechsgliedrigen Ringes veranlaſst. Die innige Verknüpfung zweier aromatischen Reste durch den neuen Ring tritt in der gröſseren Beständigkeit der Oxazinfarbstoffe im Vergleich mit den Chinazinfarbstoffen hervor. Die Oxazin-

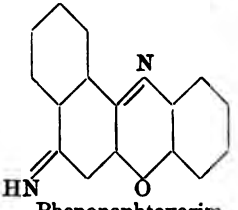
farbstoffe lassen sich in zwei Gruppen teilen, die zu einander im Verhältnis von Indaminen oder Azimen zu Indophenolen oder Azonen stehen. Die den Indaminen entsprechenden Glieder, welche als Oxazime bezeichnet werden, lassen sich auf die folgenden Gruppen zurückführen.



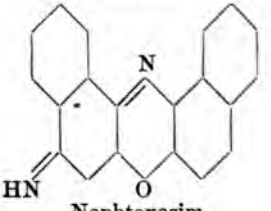
Phenoxazim



Naphtophenoxazim



Phenonaphtoxazim

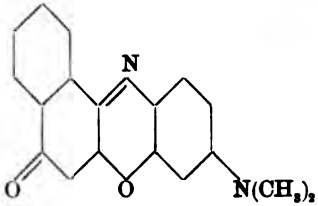


Naphtoxazim

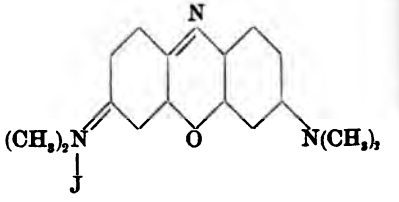
Die den Indophenolen entsprechenden Glieder, die Oxazone, leiten sich von Chromogenen ab, die statt der Imidogruppe Sauerstoff enthalten; sie sind als Phenoxazon, Naphtophenoxazon, Phenonaphtoxazon, Naphtoxazon zu bezeichnen.

Es fehlen in der Reihe der Oxazinfarbstoffe bisher die Analoga des Indophenols und des Methylenblaues. Der Vf. stellte das dem Indophenol entsprechende *Dimethylamidophenonaphtoxazon*, Formel I., durch Erhitzen von salzsaurem Nitrosodimethyl-m-amidophenol mit α-Naphtol in eisessigsaurer Lsg. her. Die in Prismen von grünem Oberflächenglanz und bräunlich roter Farbe krystallisierende Base schm. bei 244°, ist unl. in W., ll. in Chlf., Aceton, h. A. und Pyridin mit roter Farbe und zinnoberroter Fluoreszenz u. bildet mit Mineralss. blaue, durch W. leicht dissociierbare Salze. In analoger Weise wurde das *Diäthylamidophenonaphtoxazon*, F. 205°,

I.



II.



bereitet. Das Methylenblau der Oxazinreihe, das *Tetramethylamidophenoxazim*, wurde nur in Form der Jodverb., Formel II., in geringer Menge aus Nitrosodimethyl-m-amidophenol u. Dimethyl-m-amidophenol erhalten. Die Jodverbindung krystallisiert aus einer Jodkaliumlsg. in blauen Nadeln mit grünlichgelbem Oberflächenschimmer, l. sich in W. mit blauer Farbe und rötlichbrauner Fluoreszenz und bildet daraus Krystalle der Zus. $C_{16}H_{18}N_2OJ + H_2O$. Aus Nitrosodiäthyl-m-amidophenol und Diäthyl-m-amidophenol entsteht das analoge *Tetraäthylamidophenoxazim*, welches gleichfalls nur in Form der Jodverb. isoliert wurde. (Verh. d. Vers. deutsch. Ntf. u. Ärzte **1894**. 112—14. [27/9.*] Wien.) BODLÄNDER.

W. Marckwald, *Über Tautomerie bei Amidinen und Guanidinen.* Die Amidine von der Form $RC\begin{smallmatrix}\diagup NR^{I}\\ \diagdown NHR^{II}\end{smallmatrix}$ und $RC\begin{smallmatrix}\diagup NHR^{I}\\ \diagdown NR^{II}\end{smallmatrix}$ sind identisch. Dies gilt speziell auch für die Guanidine $RN{=}C(NHR^{I})_2$ und $RNHC\underset{\underset{NR^{I}}{\|}}{N}HR^{I}$. (Verh. d. Vers. deutsch. Ntf. u. Ärzte **1894**. 115. [27/9.*] Wien.) BODLÄNDER.

W. Marckwald, *Über stereoisomere Thiosemicarbazide.* Der Vf. hat früher (**92**. II. 911) gezeigt, daſs manche aus aliphatischen und aromatischen Senfölen und aus Phenyl- und p-Tolylhydrazin entstehenden Thiosemicarbazide in zwei stereoisomeren Formen, z. B. solchen der Formeln I. und II., auftreten. Es ergab sich

$$\begin{array}{ccc} \text{I.} & & \text{II.} \\ C_6H_5NH\,.\,C\,.\,SH & & C_6H_5NH\,.\,C\,.\,SH \\ \| & & \| \\ C_6H_5NH{-}N & & N{-}NHC_6H_5 \\ \text{labil} & & \text{stabil} \end{array}$$

bei weiterer Untersuchung, daſs alle aliphatischen und aromatischen Senföle stereoisomere Thiosemicarbazide liefern. Nur die beiden Naphtylsenföle bilden mit einigen, sonst zur Bildung stereoisomerer Thiosemicarbazide befähigten Hydrazinen nur die labile Modifikation der Form II. Das Methyl- u. das Acetalylhydrazin geben Thiosemicarbazide, die zur Umlagerung nicht befähigt sind, und deren Konstitution bisher nicht näher untersucht worden ist. Für die substituierten Phenylhydrazine ergiebt sich, daſs die in o- und m-Stellung substituierten Phenylhydrazine nur ein Thiosemicarbazid der stabilen Konfiguration II. geben, während die p-substituierten Phenylhydrazine daneben eine labile Verb. der Konfiguration I. geben, die in die stabile Modifikation umgelagert werden kann. (Verh. d. Vers. deutsch. Ntf. u. Ärzte **1894**. 117—18. [27/9.*] Wien.) BODLÄNDER.

A. Andreocci, *Über Oktohydro-p-dimethyläthylnaphtalin* (vergl. **93**. II. 213). Santonin wird durch Zinn und HCl leicht zu santoniger S. reduziert, letztere entweder, oder auch Santonin direkt, in einen KW-stoff unter CO_2-Entw. verwandelt. Der KW-stoff addiert HCl zu einem chlorhaltigen Prod., welches sein Chlor schon bei Behandlung mit Dampf, völlig beim Kochen über Natrium, verliert und höher siedet als der KW-stoff, denn das Gemenge beider sd. zwischen 250 und 270°, der reine KW-stoff bei 247—248°. Von den nach Analyse und DD. möglichen Formeln für den KW-stoff bevorzugt Vf. die Formel $C_{14}H_{24}$ in Anbetracht der CO_2-Entw. bei seiner Entstehung und in Anbetracht dessen, daſs die santonige S. und das Santonin 15 Kohlenstoffatome enthalten. Vf. stellt sich den Vorgang im Sinne der folgenden Gleichungen vor:

$$\text{I.}$$

$$\underset{\text{santonige Säure}}{H_4.C_{10}H_4(CH_3)(CH_3)(OH)(CH[CH_3]COOH)} + 3H_2 + HCl =$$

$$H_2O + CO_2 + \underset{\text{chlorhaltiges Prod.}}{H_9Cl.C_{10}H_5(CH_3)(CH_3)(C_2H_5)}$$

$$\text{II.}$$

$$\underset{\text{Santonin}}{H_5.O.C_{10}H_3(CH_3)(CH_3)\left(\begin{matrix}O\text{———}\\ CH[CH_3]CO\end{matrix}\right)} + 4H_2 + HCl =$$

$$H_2O + CO_2 + \underset{\text{chlorhaltiges Prod.}}{H_9Cl.C_{10}H_5(CH_3)(CH_3)(C_2H_5)}$$

III.

$$\underset{\text{chlorhaltiges Prod.}}{H_2Cl.C_{10}H_5.(CH_3)(CH_3)(C_2H_5)} - HCl = \underset{\text{KW-stoff.}}{H_3.C_{10}H_5(CH_3)(CH_3)(C_2H_5)}$$

Demnach müfste der KW-stoff *p-Dimethyläthyloktohydronaphtalin* u. das chlorhaltige Prod. *p-Dimethyläthyldekahydrochlornaphtalin* sein. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma **4**. I. 431—35.) FROMM.

Battandier, *Die Alkaloide der Fumariaceen und Papaveraceen. — Fumarin.* Aus Bocconia frutescens wurde ein Alkaloid isoliert, welches mit dem aus Fumaria identisch war, aufserdem ein anderes Alkaloid, vom Vf. *Bocconin* genannt, welches mit H_2SO_4 eine pfirsichrote Färbung giebt, ferner Spuren eines dritten Alkaloids, welches dem Chelidonin ähnlich ist, und endlich Chelerythrin. — Das Chlorhydrat des Fumarins krystallisiert in Nadeln, welche schwer von den letzten Spuren Chelerythrin zu befreien sind. Das reine Fumarin giebt mit konz. k. H_2SO_4 eine blauviolette Färbung, bei Zusatz von einer Spur Dichromat wird dieselbe schwarzbraun. Diese Färbungen scheinen bei dem aus Fumarin isolierten Fumarin durch Spuren Bocconin modifiziert zu sein. — *Bocconin* ist ll. in W. u. neutralen Lösungsmitteln, krystallisiert in weifsen Schuppen, Chlorhydrat desgl. Die Salze sind löslicher, als die des Fumarins. — Die pfirsichrote Färbung mit H_2SO_4 ist charakteristisch. — *Chelerythrin*, etwa 5 g Chlorhydrat desselben wurden aus 1 kg Rinde von Bocconia nach dem NASCHHOLD'schen Verfahren isoliert. Beim Kochen dieses Alkaloids mit konz. HNO_3 entfärbt sich die anfangs dunkelrote Lg., bei Zusatz von überschüssigem NH_3 erhält man eine johannisbeerfarbene Lösung — In der Wurzel von Eschscholtzia californica wurde reichlich Chelerythrin nachgewiesen. — *Glaucin.* Das Glaucin von PROBST enthält geringe Mengen Fumarin, welches die violette Färbung mit konz. H_2SO_4 bewirkt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1276—77. [10/6.*].) HESSE.

G. Ciamician und **P. Silber**, *Zur Konstitution des Granatolins und verwandter Alkaloide.* Über den Inhalt dieses Vortrages ist schon früher (**94**. II. 988) berichtet worden. (Verh. d. Vers. deutsch. Ntf. u. Ärzte **1894**. 109—10. [27/9.*] Wien.) BODL.

A. Soldaini, *Über die Zersetzungsprodukte der bromierten Verbindung aus dem zerfliefslichen Alkaloid von Lupinus albus* (vgl. **93**. II. 372). Die freie Base des Chlorides, $C_{15}H_{24}N_2O.HCl + 2H_2O$, wird in Eg. bromiert und liefert so bei Einhaltung gewisser Mengenverhältnisse ein Tetrabromid in quantitativer Ausbeute. Beim Kochen des Tetrabromids mit A. entsteht neben anderen Prodd. als beständigstes Endprod. das krystallisierte Bromhydrat, $C_8H_{12}NO.HBr$, welches rein nicht schm., vielmehr sich bei 233—234° zers., eine spezifische Linksdrehung $[\alpha]_D = -5°60'$ zeigt, sll. in W. ist, ein Chlorhydrat liefert, das sich bei 165° färbt und in konz. Lsgg. ein Chloroplatinat, welches seine Farbe bei 198° wechselt und sich bei 200° zers. Aus weniger konz. Lsgg. erhält man ein anderes Chloroplatinat, das mit $2^1/_2 H_2O$ krystallisiert und sich wasserfrei bei 202—203° zers. Durch Pikrat und Chloroaurat unterscheidet sich die vom Vf. beschriebene Verb. vom Tropin. Sowohl aus dem Chloroplatinat als auch aus dem Bromhydrat isoliert Vf. die Base, erhält aber nur geringe Ausbeuten. — Aus den Mutterlaugen des eben beschriebenen Bromhydrats isoliert Vf. durch entsprechende Behandlung zwei Chlorhydrate, deren eines in A. l. ist und ein Gemenge darstellt, indem es zwei Chloroplatinate liefert, deren anderes dagegen der Formel $C_8H_{15}NO.HCl$ entspricht, unl. in A. ist, gegen 178° schm. und ein krystallisierendes Chloroplatinat liefert. (L'Orosi **18**. 37—48. Februar. Chem. Univ.-Lab. des Prof. G. ERRERA.) FROMM.

A. Soldaini, *Über einige Methoden der Extraktion der Alkaloide aus den Samen von Lupinus albus* (vgl. **92**. I. 442). Vf. vergleicht die Methoden der Extraktion mit Kalk, der Extraktion unter Verwendung von basischem Bleiacetat, der Extraktion mit dem Reagens von MEYER, mit alkoh. HCl, durch Dialyse und kommt zu dem Schlusse, daſs die beste aller Methoden immer noch die Extraktion mit Kalk ist, u. daſs diese vielleicht durch die mit alkoh. HCl oder durch Dialyse ersetzt werden könnte. In den Mutterlaugen der gewonnenen Chlorhydrate findet Vf. kein Lupinidinchlorhydrat. (L'Orosi **18**. 73—86. 27/3. Messina. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

C. J. Lintner und **E. Kröber**, *Zur Kenntnis der Hefeglykase.* Das Maltose invertierende Enzym, die *Hefeglykase*, hat ihr Temperaturoptimum bei ca. 40° u. ist daher verschieden vom Invertin, dessen Optimum bei 52—53°, und von der Maisglykase, deren Optimum bei 57—60° liegt. Längere Einw. einer Temperatur von 55° tötet das Maltose invertierende Enzym bereits ab. Bei gleichen Enzymmengen und gleicher Dauer der Einw. verläuft die Hydrolyse der Maltose bis zu 35° proportional der Temperatur. Die Hydrolyse der Maltose ist dagegen nicht proportional der Enzymmenge, indem mit dem Wachsen der Menge des Enzyms eine relative Verzögerung eintritt. Ein Chloroformzusatz erweist sich als hemmend auf die Wirkung der Glykase. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1050—56. 13/5. [1/5.] München. Gärungschem. Lab. K. techn. Hochsch.) FROMM.

H. Mittelmeier, *Beiträge zur Kenntnis der diastatischen Zersetzung der Stärke.* Im Gegensatz zu LINTNER gelingt es Vf. nicht, die Isomeren der Maltose durch Diastase in Maltose überzuführen. — In der ersten Phase der diastatischen Zers. wird eine kleine Menge Stärke sehr schnell zerlegt; es bilden sich dabei Amylo-, Achroo-, Erythrodextrin und Zucker. Die so rasch sich bildenden Dextrine sind nicht identisch mit den sich später bildenden. Vf. nennt die ersteren primäre, die letzteren sekundäre Dextrine. Das primäre Erythrodextrin scheidet sich im Gegensatz zum sekundären aus seinen wss. Lagg. in unl. Form ab, löst sich in Phenylhydrazin, reduziert alkal. Kupferlsg., zeigt $[\alpha]_D$ ca. $+170°$ und liefert bei der Behandlung mit Diastase Glucose und Maltose. Vf. schreibt dem Auftreten des primären Erythrodextrins die Erythrodextrintrübung (Kleistertrübung) zu. Neben dem primären Erythrodextrin wird auch ein primäres Achroodextrin nachgewiesen. Die verzuckerten primären Dextrine liefern mit Phenylhydrazin Maltosazon, die verzuckerten sekundären Dextrine dagegen liefern in diesem Falle ein schleimiges Osazon, welches bei 120° sintert, bei 145—148° schm. und nach Vf. das Osazon einer neuen Biose, der *Metamaltose*, ist. (Wchschr. Brauerei **12**. 480—82. 4/5.; Mitlgn. d. Österr. Versuchsstat. f. Brauerei u. Mälzerei.) FROMM.

Effront, *Über die Amylase.* Vf. fand, daſs eine Haferinfusion ähnliche Wirkgg. ausübt, wie sie früher (**93**. I. 356. 945) für Aluminiumsalze, Asparagin etc. beschrieben sind. Die Einw. aller dieser Substanzen ist einander ähnlich und offenbart sich 1. in der zuckerbildenden Wirkung, während die verflüssigende Wirkung wenig beeinfluſst wird. 2. Diese Erhöhung der zuckerbildenden Wirkung erreicht ihr Maximum, wenn 25% der Stärke in Maltose verwandelt sind. Oberhalb dieses Prozentsatzes wird die Einw. geringer, und wenn 60—70% Maltose gebildet sind, ist die Wirkung fast gleich 0, so daſs die Erhöhung der zuckerbildenden Wirkung eine mehr scheinbare ist. In der Praxis, wo es sich um eine weitgehende Saccharifizierung und Verflüssigung handelt, sind diese Fremdkörper ohne Effekt.

Die Bestimmung des Malzes nach den Methoden von KJELDAHL und LINDNER geben nur sehr relative Werte. Vf. schlägt hierzu als geeignetere Methode den Vergleich der zuckerbildenden mit der verflüssigenden Wirkung vor. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1281—83. [10/6.*].) HESSE.

Karl Hamburger, *Vergleichende Untersuchung über die Einwirkung des Speichels, des Pankreas- und Darmsaftes, sowie des Blutes auf Stärkekleister.* BIAL (**92**. II. 82) hat gezeigt, daſs das Serum des Blutes und der Lymphe ein Stärke verzuckerndes Ferment enthält, welches zum Unterschiede von den Fermenten des Speichels, der Pankreas und der gekeimten Gerste, welche die Stärke in Maltose und Dextrin verwandeln, Dextrose bildet. Entgegen diesem Satze finden sich in der Litteratur Angaben, nach welchen auch bei jenen diastatischen Fermenten neben Maltose und Dextrin Traubenzucker gebildet wird. Deshalb hat Vf. auf Veranlassung von F. RÖHMANN vorstehende Unters. ausgeführt.

Bei den Verss. wurden 1. 50 ccm des 1%igen Stärkekleisters mit 1 ccm der Fermentlsg. und 1 ccm einer 10%igen alkoh. Thymollsg. versetzt und nach 24 Stunden, nachdem, wenn nötig, das Eiweiſs durch essigsaures Natron und Eisenchlorid gefällt war, das Reduktionsvermögen durch Titrieren mit KNAPP'scher Lsg. bestimmt, 2. die Natur der gebildeten Zucker durch die Osazone ermittelt, 3. die Einw. von Blutserum u. Speichel unter gleichen Bedingungen auf gröſsere Mengen Stärke studiert. Speichel. Durch Einw. von 2—3 g Speichel auf 1 g Stärke in 5%ig. Lsg. entsteht nach 36 Stdn. von 5 g Speichel auf 1 g Stärke in 8%iger Lsg. nach 6 Stunden Traubenzucker, jedoch durch Einw. von 1 g Speichel auf 1 g Stärke wird innerhalb 15 Stunden kein Traubenzucker gebildet. Es wurde ein Osazon erhalten, das jedenfalls Isomaltosazon war. Pankreas. Durch Einw. des Pankreassaftes wird ein höherer Reduktionswert als durch die des Speichels erhalten, selbst in stark verd. Lsgg. des Fermentes, es entsteht Traubenzucker in nicht unerheblicher Menge (Dextrose entsteht nur durch Hundepankreas, nicht Rinderpankreas, letztere besitzt eine geringere diastatische Kraft als erstere). Darmsaft. Die diastatische Wirkung desselben ist gering, jedoch bilden sich reichliche Mengen Traubenzucker. Blut. Durch dreistündige Einw. von 10 ccm Rindsserum auf 1 g Stärke in 2%iger Lsg. werden reichliche Mengen Traubenzucker, daneben Isomaltose und Maltose gebildet. Hingegen geht die Saccharifikation nur langsam vor sich. — Es ergiebt sich also, daſs die verschiedenen Fermentfl. verschieden schnell Stärke saccharifizieren, und daſs gerade das langsam saccharifizierende Blut gröſsere Mengen Traubenzucker bildet, so daſs man die Anwesenheit zweier Fermente, der Diastase und der Glucase, des Traubenzucker bildenden, annehmen muſs, von denen die Glucase im Blute überwiegt. (PFLÜGER's Arch. **60**. 543—77. Breslau. Physiol. Inst.) SIEGFRIED.

Claudio Fermi und **E. Aruch**, *Über eine neue pathogene Hefeart und über die Natur des sog. Cryptococcus farciminosus Rivoltae.* Diese rotzartige, in Italien unter dem Namen Linfangite epizootica, in Frankreich Farcin de rivière bekannte Krankheit, wird durch hefezellartige Mikroorganismen hervorgebracht, die rundliche, ovale oder an beiden Enden zugespitzte Körperchen vorstellen und einen doppelten Rand besitzen. Ihr Inhalt ist homogen, manchmal feinkörnig und Nukleolen enthaltend. Der Eiter aus den Knötchen der erkrankten Tiere, auf Nährböden übergeführt, lieſs kein Wachstum erkennen, obgleich seine mkr. Unters. obige Hefeart zeigte. Auf Kartoffeln konnten die Blastomyceten gezüchtet werden; Tierverss. fielen erfolgreich aus. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **17**. [I. Abtlg.] 593—600. Hyg. Inst. Rom.) PROSKAUER.

Carl S. Haegler, *Zur Agarbereitung.* Um einen klaren Agarnährboden für Bakterienzüchtung zu erhalten, zentrifugiert Vf. die durch Erwärmen flüssig gemachte Agarlsg. in einer schalenförmig gestalteten Zentrifuge bis zum völligen Er-

kalten der M. Die Trübungen setzen sich an den Rand ab und können von der klarerstarrten Agarschicht durch Herausschneiden getrennt werden. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **17**. [I. Abtlg.] 558—60. Basel.) PROSKAUER.

Max Neisser, *Die mikroskopische Plattenzählung und ihre spezielle Anwendung auf die Zählung von Wasserplatten.* Für die mkr. Plattenzählung wendet Vf. einmal Petrischalen an, welche auf runde, drehbare Objekttische gröfserer Mikroskopstative gestellt werden. Es mufs ferner der Abstand der Objektivmitte vom vorderen Rande der Triebsäule unbedingt gröfser sein, als der Radius der Petrischale. Mikroskope mit geringerem Abstande sind nicht zu brauchen, da man sonst die Mitte der Platte nie einstellen kann. Es wird ein schwaches, aplanatisches System benutzt, das mit schwachem Okular 40—70 mal vergröfsert, u. das kein zu kleines Gesichtsfeld (G.-F.) hat. Vf. machte seine Unterss. mit dem ZEISS'schen Mikroskop *A A*, Okul. 2, Tubuslänge 16, mit einem G.-F.-Durchmesser von 2,3 mm, entsprechend einer Fläche von 4,1548 qmm. Ein LEITZ'sches Okular 1, Objektiv 3 hatte ein G.-F. von 4,1516 qmm. Schliefslich braucht man noch ein stärkeres Okular und ein Okularnetzmikrometer. Das ist eine kleine Glasplatte, auf der ein Quadrat eingeritzt ist, welches wieder etwa in 25 kleine Quadrate geteilt ist. Dieses Mikrometer wird in das stärkere Okular eingelegt, u. zwar auf die Blende. Zur Ausmessung des Gesichtsfeldes dient ein Objektivmikrometer.

Bei Reinkulturplatten mit einer Besäung von 1500 und mehreren Kolonien ist die mkr. Zählung der Lupenzählung in jeder Beziehung wesentlich überlegen; beträgt die Besäung 600—1500 Kolonien, so werden die Fehler der mkr. Zählung gröfser. In ersterem Falle sind 30, in letzterem 60 Flächen zu zählen. Bei Reinkulturen zwischen 300—600 Kol. müssen 90 G.-F.-Flächen ausgezählt werden, und man mufs auch dann noch einen Fehler von $\pm 1:2$ für möglich halten. In diesen Fällen wird eine sorgsame Lupenzählung dasselbe leisten. Bei Reinkulturplatten mit 150 und weniger Kolonien ist die mkr. Zählung im allgemeinen nicht indiciert. Alle Fehler lassen sich durch Vermehrung der gezählten G.-F. verringern. Es ist bei quantitativen Experimenten im Interesse der Genauigkeit anzuraten, die Verdünnungen nicht so weit zu treiben, dafs so niedrige Kolonienzahlen vorkommen.

Platten mit Kolonien verschiedener Bakterien sind stets wegen der eventuell vorkommenden kleinen Kolonien mkr. zu zählen; nur müssen sie dazu mit der entsprechend gröfseren Menge Material beschickt werden. Ob die Lupenzählresultate der Wasserplatten geeignet sind, einen Mafsstab für den absoluten Keimgehalt des W. abzugeben, ist noch zu erweisen. Ist diese Zählmethode einer Platte nötig, so ist vorher mkr. zu prüfen, ob sich die Platte zur Lupenzählung eignet. Bei jeder Zählung ist anzugeben, ob sie mit der Lupe oder mit dem Mikroskop u. nach wieviel Stunden Wachstum sie ausgeführt wurde, u. bei jeder mkr. Zählung soll die Gröfse des mkr. G.-F. u. besonders die Zahl der einzelnen gezählten G.-F. angeführt werden. (Z. Hyg. **20**. 118—46. Hyg. Inst. Breslau.) PROSKAUER.

Lydia Rabinowitsch, *Über die thermophilen Bakterien.* Vf. hat sich über das Verhalten der thermophilen Bakterien gegen verschiedene Nährböden u. Temperaturen, über ihr Vorkommen und die meteorologischen Verhältnisse, unter denen dieselben gedeihen, zu orientieren gesucht. Zu diesem Zwecke wurden Kartoffelscheiben mit Strafsen- und Gartenerde bestreut auf 62—63° C. Wärme gebracht, und die dabei zum Vorschein kommenden Kolonien zum Teil auf Kartoffeln, zum Teil auf 3%iger Nähragar übergeimpft. (GLOBIG **88**. 224.) Eine solche Bakterienart, bezeichnet als Bac. thermophil. Nr. 1, wuchs sehr gut in Bouillon und bildet S. Auf Kartoffeln wächst sie als weifse Kolonie. Graugelbliche Kartoffelkolonien bildet der Bac. thermophil. Nr. 2, und braune Kolonien der Bac. therm. Nr. 3. Aufser diesen drei Arten waren die mit Erde geimpften Kartoffeln noch mit rötlichen Kolonien

versehen, welche bei 55—65° C. erschienen und auf der Agarplatte farblos wuchsen. Erde aus Deutschland u. Rufsland enthielt diese thermophilen Bakterienarten reichlich, ferner frisch gefallener Schnee (Nr. 1 u. 2). Letzteres Vorkommen läfst darauf schliefsen, dafs die Sporen der beiden Bac. thermophil. im Luftstaub verbreitet sind. Im Leitungsw. liefsen sich thermophile Bakterien nicht nachweisen, dagegen im W. der Spree. Pferde- und Kuhdünger enthalten sie gleichfalls in grofsen Mengen, ebenso die Exkremente der verschiedensten Warm- u. Kaltblüter, so dafs die Anzahl der untersuchten Arten sich immer mehr. Thermophile Bakterien treten auch im Mund, Magen, Dick- und Dünndarm auf, am zahlreichsten in den letzten beiden. Unter 54° C. kamen bei der künstlichen Züchtung die Thermophilen nicht zur Entw. Sie sind fakultativ anaërob; anaërob geht ihr Wachstum bei niedrigerer Temperatur schneller vor sich, als bei höherer Temperatur, unter ersterer Bedingung unter Sporenbildung. Getreidearten enthielten ebenfalls thermophile Bakterien, namentlich Gerste, die sich im Mittelstadium des Keimprozesses befand. In Kuhmilch sind sie auch aufzufinden gewesen.

Die Thermophilen sind nicht pathogen; ihre Sporen sind gegen Hitze u. Eintrocknen sehr widerstandsfähig, sie können sogar 5—6 Stdn. im Dampfkochtopfe dem strömenden Wasserdampf ausgesetzt werden, ohne zu Grunde zu gehen. Es ist nicht unmöglich, dafs die im Dünger u. Baumwolle vor sich gehende Selbsterhitzung mit der Thätigkeit der thermophilen Mikroorganismen zusammenhängt. Die Verss., die Entw. von Gasen bei ihrem Wachstum nachzuweisen, ergaben keine erheblichen Resultate. Die Produktion von CO_2 konnte zwar festgestellt werden, aber nur in sehr geringer Menge, und zwar bildeten die Bakterien in einfacher Bouillon mehr CO_2, als in Traubenzuckerbouillon. Einige der unters. Thermophilen reduzierten Kaliumnitrat zu Nitrit. (Z. Hyg. **20**. 154—64. Inst. f. Infekt.-Krankh. Berlin.) Prosk.

Rudolf Meyer, *Über die baktericide Wirkung des Argentum-Caseïns (Argonin).* Das Argonin wurde nach den Angaben Röhmann's und Liebrecht's aus einem Gemisch von Caseïnnatrium (für Phenolphtaleïn neutral) u. $AgNO_3$ hergestellt; es ist in W. l. u. enthält in 15 g 1 g $AgNO_3$. Dieses Präparat besitzt verschiedenen Bakterien, spez. den Gonokokken gegenüber eine wirksame Desinfektionskraft. Es dringt zwar nicht erheblich in die Tiefe der Gewebe ein, bildet aber weder mit Eiweifs, noch mit den Chloriden einen Nd. u. wirkt auch in starken Konzentrationen weder ätzend, noch reizend. Durch Zusatz von geringen Mengen NH_3 wird es zu einem aufserordentlich starken Desinfektionsmittel, erhält auch gröfsere Tiefenwirk., verliert aber seinen reizlosen, blanden Charakter.

Im speziellen sei aus der Arbeit erwähnt, dafs das Argentamin (**94**. I. 831) in 1 : 4000 Verdünnung für die in W. suspendierten Bakterien (Staphylokokken, Bakt. coli, Pyocyaneus, Prodigiosus, Tetragenus u. Cholera) das Argonin bei gleicher Konzentration an Desinfektionswert zwar übertrifft, dafs aber dieser Unterschied bedeutend geringer wird, sobald es sich um die Abtötung von pathogenen Keimen in Eiweifslsgg. handelt. Das Argonin ist in seiner Desinfektionskraft dem Silbernitrat überlegen. Auf einem Fleischwasserpeptonagar mit menschlichem Serum, welches auf 30 000 Tln. 1 Tl. Argonin-Ammoniak enthielt, kommen Gonokokken nicht zum Wachstum. (Z. Hyg. **20**. 109—18. Dermat. Abtlg. Allerheil. Hosp. Breslau.) Proskauer.

S. Krüger, *Über die chemische Wirkung der Elektrolyse auf toxische u. immunisierende Bakteriensubstanzen.* Der konstante elektrische Strom unter möglichstem Ausschlufs der chem. Wirk. der Ionen mittels der unpolarisierbaren Elektroden zur Anwendung gebracht, vermag die Bakterien in ihrem Wachstum völlig aufzuhalten, ohne sie abzutöten. Unter Mitwirkung der Ionen vermag der Strom bei genügender Stärke, Dichte und Dauer sowohl die Bakterien, als auch die Dauerformen zu ver-

nichten; zu dieser Wirk. bedarf es um so geringerer Stromstärke, je länger die Zeit der Einw. dauert. Als drittes Resultat ergab sich aber ferner noch, daſs bei gewisser Stromstärke und Zeitdauer die elektrolytische Behandlung einiger Bakterienkulturen geeignet sich erwies, diesen in analoger Weise, wie die Erwärmung, zu immunisierenden Wirkk. zu verhelfen. Bezüglich dieser Verss. beansprucht Vf. die Priorität vor SMIRNOW (94. II. 892), dessen Angaben er im übrigen bestätigen kann. Speziell wurde mit Diphtheriekulturen gearbeitet. U. a. wurde der auf erstarrtem Agar gewachsene Diphtherierasen abgeschabt, in einer 1% NaCl-Lsg. aufgeschwemmt u. der Elektrolyse unterworfen. Die dabei erlangte, stark heilende Wirk. entfaltende Lsg. stellt eine klare Fl. von schwach alk. Rk. vor. Eiweiſs ist darin nur in Spuren vorhanden, so daſs die schon von anderer Seite erörterte Ansicht, daſs die immunisierenden Substanzen nicht an Eiweiſs gebunden sind, ihre Bestätigung findet. (Dtsch. med. Wchschr. **21**. 331—33. Krankenh. Moabit. Berlin.) PROSKAUER.

R. Pasquay, *Über pathogene Bakterien im Münchener Kanalwasser.* 1878 machte EMMERICH zuerst den Vers., mit Münchener Kanalw. kleine Kaninchen subkutan zu infizieren. Da damals die Wasserversorgung noch nicht allgemein war, so war die Spülung der Siele eine viel geringere als heute. Eingeleitet wurden damals eigentlich nur Haus- u. Fabrikabwässer, per nefas aber auch Fäkalien durch die sog. Abtrittsüberläufe. Es genügten infolge des Reichtums an Mikroorganismen und faulenden organischen Stoffen 6 ccm Kanalw., um kleinere Kaninchen in 30—35 Stdn. zu töten; dieselben gingen an einer Septicämie zu Grunde. Ähnliche Unterss. wurden dann ausgeführt 1881 mit Pankewasser von GAFFKY; 1888 mit Berliner Kanalwasser von RINTARO MORI, der drei pathogene Bakterienarten isolierte; 1890 mit Schlamm der Chamberlandfilter in Lyon von LORTET u. DESPEIGNES u. a. m. Die Unterss. auf pathogene Bakterien wurden vom Vf. mit dem Kanalw. während eines ganzen Jahres angestellt. Trotzdem die Schmutzmengen, die heute den Kanälen zugeführt werden, weit gröſser sind als 1878, differiert doch der Grad der Verunreinigung, wie analytisch festgestellt ist, sehr wenig infolge der verbesserten Spüleinrichtungen.

Resultate der bakteriologischen Untersuchungen. Der Vers., mit denselben Kanalwassermengen Kaninchen tödlich zu infizieren, wie EMMERICH, miſslang. Infolge der erwähnten Zuführung gröſserer Wassermengen zu den Kanälen wirkten erst 50 ccm bei einem 2 kg schweren Kaninchen tödlich. Es muſsten also die Keime im Kanalw. konzentriert werden. Dies gelang 1. durch Eindampfen einer groſsen Menge Kanalwassers im Vakuum (SOXHLET's Vakuum-Verdampfapparat). 2. Durch Zentrifugieren. Der Sektionsbefund war der einer rasch verlaufenden septicämischen Infektionskrankheit. Im Herzblut und Organsaft fanden sich Streptokokken und Kurzstäbchen.

Identifizierung. Die Streptokokken verhielten sich in jeder Beziehung wie der Streptococcus pyogenes, resp. erysipelatis. Die Bacillenart erwies sich als identisch mit den von PASSET in eiterigen Abszessen bei Menschen nachgewiesenen Bac. pyogenes foetidus. Beide wurden konstant im Kanalw. gefunden. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **2**. 126—38. 10/5.) HAEFCKE.

G. Marpmann, *Beitrag zur bakteriologischen Wasseruntersuchung.* Im Trinkw. müssen wir behufs Aufklärung, ob dasselbe in bedenklicher Weise infiziert sei, einmal die bekannten pathogenen Bakterien aufsuchen, dann diejenigen Arten, welche wir als Bewohner der Fäces, des Sumpfw. und der Kloaken kennen (Kloakenbakterien). Vf. sieht alle Bakterien, die in Fäces, Mist und Jauche vorkommen, für gefährlich an, wenn sie sich im Trinkw. vorfinden. Die pathogenen Wasserbakterien schlieſsen sich gröſstenteils an die Gruppen der Typhusbacillen, Eiterkokken und Choleravibrionen, die Kloakenbakterien an die Colongruppe, ESCHERICH'sche Bacillen und einige peptonisierende gröſsere Fäulnisbacillen an.

Durch folgende Kultur beabsichtigt Vf. die Arten in 2 Gruppen zu trennen: 1. Typhusarten wachsen auf Nähragar mit 0,2% Citronens., dagegen nicht mit 2% Na_2CO_3; — 2. Choleravibrionen wachsen auf Nähragar mit 2% Na_2CO_3, dagegen nicht auf Citronensäureagar bei 30° C. In gleicher Weise verhält sich saure u. alk. Fleischbrühe. Die zu unters. Wasserprobe wird zu gleichen Teilen mit sterilisierter Fleischbrühe gemischt, 24 Stdn. lang bei 30° gehalten u. dann damit auf saurem und alk. festen Nährböden Kulturplatten angelegt: Wachstum alk. Gelatine bei 10—18° C. = Kloakenbakterien; auf alk. Agar bei 30—37° C. = Kadaverbakterien; auf saurer Gelatine bei 20—22° C. = Typhusarten. Vf. betrachtet jedes W., welches Kolonien auf alk. Gelatine oder Agar giebt, als gesundheitsschädlich. Wachstum auf der Citronensäuregelatine deutet Verdacht auf Typhusinfektion an. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **17**. [I. Abtlg.] 362—67. Leipzig.) PROSKAUER.

Wilm, *Untersuchungen über die Leistungsfähigkeit von Baumstämmen als Bakterienfilter* (S. 56). Frische Baumstämme erwiesen sich wohl im stande, einige Zeit lang keimfreies W. zu liefern; jedoch bezeichnet Vf. dieses Verf., W. zu filtrieren, als aussichtslos für die Praxis, besonders wegen der äufserst geringen Mengen des gelieferten Filtrates. Den angeführten Versuchsergebnissen zufolge findet schon am dritten Tage eine sehr starke Vermehrung der Bakterien im Filtrate statt, und es macht den Eindruck, als ob diese Vermehrung innerhalb der Baumstämme selbst vor sich gehe, so dafs dieselben sich ebenso zu verhalten scheinen, wie die Kohlenfilter. Eine Sterilisierung der Baumstämme, indem sd. W. hindurchgepumpt wurde, vernichtete die Filtrationsfähigkeit des Holzes. (Hyg. Rundsch. **5**. 448—50. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Otto Henssen, *Über das Wachstum einiger Spaltpilzarten auf Nierenextraktnährböden.* Die Extrakte wurden in der Kälte angefertigt u. durch Filtrieren durch sterile Thonfilter von Keimen befreit. Der frische, so dargestellte Saft der gesunden Carnivoren-, Herbivoren- und Omnivorenniere übte einen entwicklungshemmenden Einfluſs auf das Wachstum der untersuchten Spaltpilze (wozu in erster Linie pathogene benutzt wurden) aus, welcher sich bei den verschiedenen Arten in mehr oder weniger ausgesprochener Weise äufserte. Am auffallendsten machte sich dieser Einfluſs geltend bei den Diphtherie-, Cholera- und Typhusbacillen, was um so gröſsere Beachtung verdient, als im Gefolge der genannten Erkrankungen häufig Nierenaffektionen auftreten. Weniger ungünstig wurden Milzbrand-, Rotzbacillen und das Bact. coli beeinfluſst. Letzteres unterscheidet sich auf dem frischen Nierensafte vom Typhusbacillus durch sein ungleich besseres Wachstum, ein Befund, der vielleicht diagnostisch verwertbar ist. Durch Kochen des Nierensaftes wird dessen entwicklungshemmende Eigenschaft nicht nur aufgehoben, sondern die aus gekochtem Nierensafte bereiteten Nährböden bieten den Spaltpilzen sogar aufserordentlich günstige Wachstumsbedingungen dar. Bemerkenswert ist, dafs auf gekochtem Schweinenierenextrakt Milzbrandbacillen nicht fortkommen; sonst verhalten sich die Nieren der drei untersuchten Tierspezies annähernd gleichartig. Die Cholerakultur nahm im Kondensationswasser eine rote, auf Zusatz von Schwefels. verschwindende Färbung an. Aus dem Verhalten des frischen Nierensaftes zum Wachstum der Spaltpilze darf man vielleicht schliefsen, dafs auch die spezifischen Gewebe, welche diesen Saft produzieren, bakterienwidrige Eigenschaften haben, u. dafs auch intra vitam diese letzteren hervortreten. Somit nimmt die Niere an dem Kampfe des Gesamtorganismus gegen eingedrungene pathogene Spaltpilze aktiven Anteil. (Centr.-Bl. für Bakter. u. Parasitenk. **17**. [1. Abtlg.] 401—11. Hyg. Inst. Freiburg i. Br.) PROSKAUER.

Emil Fischer u. **Paul Lindner**, *Über die Enzyme von Schizo-Saccharomyces octosporus und Saccharomyces Marxianus.* Der Vergärung der Polysaccharide durch die Saccharomyceten geht höchst wahrscheinlich die Verwandlung in Monosaccharide

durch Enzyme voraus. Letztere lassen sich aus den an der Luft getrockneten Hefen durch W. auslaugen. Die gewöhnlichen Bierhefen liefern dabei eine Lsg., welche sowohl das den Rohrzucker spaltende Invertin, wie auch eine die Maltose zerlegende Glucase enthalten (**94**. II. 1044; **95**. I. 389). Schizosaccharomyces octosporus (Beyerinck), welcher zwar Maltose, aber nicht Rohrzucker vergärt, bereitet dementsprechend eine Glucase, aber kein Invertin. Die wss. Lsg. des Enzyms ist auf Rohrzuckerlsg. ohne Einw., zerlegt dagegen Maltose vollständig; auch α-Methylglucosid wird, wenn auch langsamer als die Maltose, gespalten. Das Enzym selbst konnte aus der Lsg. nicht isoliert werden. Das umgekehrte Verhalten zeigt S. Marxianus (Hansen); er vergärt den Rohrzucker, aber nicht die Maltose. Dementsprechend invertiert der wss. Auszug Rohrzuckerlsgg., während er Maltoselsgg. u. α-Methylglucosid nicht angreift. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 984—86. 13/5.*). Meyer.

J. Amann, *Der Nachweis von Tuberkelbacillen im Sputum.* Die zu behandelnde Sputummasse wird in einem starken, 100 ccm fassenden Glascylinder mit 2—4 Vol. destilliertem W. verdünnt, mit 1 ccm Chlf. und sauberem Bleischrot versetzt und geschüttelt. Diese so homogenisierte M. verdünnt man weiter mit 4—6 Vol. W. und bringt sie in den Sedimentator. Es ist dies ein U-förmiger Glascylinder (20 cm hoch, 20 mm im Durchmesser, der am Boden sich allmählich zu einem engen (2 mm) nach aufwärts gekrümmten Rohre verjüngt. Die Sputumlsg. wird nun noch mit 20 cm Carbolfuchsinlsg. versetzt und gleichmäfsig verteilt. Nach dem Absetzen drückt man durch eine in den weiten Schenkel mittels Kautschukstopfen eingeführte Birnspritze das Sediment auf ein Uhrglas, welches einesteils auf Epithelien, Fasern u. dgl. untersucht wird, andererseits zum Nachweis von Tuberkelbacillen dient. Man trocknet zu letzterem Zwecke das Sediment auf mehrere Objektträger an und fixiert am besten durch Behandlung mit A. und Ä. Das Färben geschieht mit Carbolfuchsin (ohne A.-Zusatz bereitet) über kleiner Flamme das Entfärben mit einer mit Pikrins. gesättigten, 20%igen H_2SO_4-Lsg. u. 1 Min. Einwirkungsdauer, worauf sofort im fliefsenden W. bis zum Verschwinden der Säurerk. gespült wird. Darauf wird das Präparat mit der eigentlichen Entfärbungsflüssigkeit begossen, die aus 15 g Fluorescein, 15 g kryst. Methylenblau in 500 ccm absol. A. besteht. Nachdem die rote Schicht des Präparates verschwunden, spült man mit A. und dann mit W. Zur Nachfärbung empfiehlt sich eine wssr. Lsg. von Malachitgrün, womit das Präparat etwa 1 Min. in Berührung bleibt; man spült wieder in W. und beläfst dann bei 60—80° einige Minuten lang. Solange die Objektträger mit den Präparaten noch heifs sind, wird Cedernöl aufgetropft und nach dem Erkalten mit homogener Immersion untersucht. Die Anwendung eines Deckgläschens ist hier überflüssig, da das eingedickte Cedernöl denselben Brechungsindex und sehr annähernd dieselbe Dispersion, wie das Crownglas besitzt. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **17**. [1. Abtlg.] 515—22. Lausanne.) Proskauer.

W. M. Beyerinck, *Über Spirillum desulfuricans als Ursache von Sulfatreduktion.* H_2S- und allgemeine Sulfidbildung durch Mikroorganismen kann einmal durch Zers. schwefelhaltiger Proteïnkörper, dann direkt aus elementarem S, ferner aus Thiosulfaten und endlich durch Sulfatreduktion stattfinden. Vf. geht ausführlich auf die Sulfatreduktion in W. und in Nährfl. durch die „Rohkultur des Sulfidfermentes“ ein, worunter er das Bakteriengemisch versteht, wie es in den natürlichen Gewässern angetroffen wird; hierin sind dem Sulfidferment die zu seiner Entwicklung notwendigen Bedingungen erfolgreich dargeboten. Besonders in den Sommermonaten ist Grabenwasser sehr reich an Sulfidfermenten, später im Jahre wird es ärmer, bezw. ist ganz frei davon. Im Grabenschlamme fehlen die Sulfidfermente niemals, in Gartenerde konnten sie in einer Tiefe von 5 cm angetroffen werden.

Um Sulfidreduktion zu erhalten, muſs man einmal den Sauerstoffzutritt ausschlieſsen, die vorhandenen organischen Körper dürfen zu keiner Säurebildung Veranlassung geben, daher müssen Zuckerarten entweder ferngehalten oder nur in geringer Menge dem Nährboden zugesetzt werden, daſs die Wasserbakterien schon die Zers. zu CO_2 und W. herbeiführen; dagegen ist die Ggw. von Phosphaten und anderen Salzen sehr vorteilhaft für die Reduktion der Sulfate. N-Verbb. brauchen nur dann zugesetzt zu werden, wenn es sich um Reduktion von mehr als 60 mg SO_3 pro Liter W. handelt, anderenfalls enthält Leitungs- oder Grabenwasser genügend natürliche N-Verbb., um das Bedürfnis der Sulfidmikroben zu decken. Die Anhäufung des Sulfidfermentes in einem organischen Schlamme erinnert lebhaft an das analoge Verhalten bei der Nitrifikation, doch existiert hier der Unterschied, daſs der Calciumcarbonatschlamm, worin sich das Nitrifikationsferment ansiedelt, mit O_2 gesättigt sein muſs, während das Sulfidferment vollständige Abwesenheit von O_2 erfordert.

In Fll., welche auf 1 l Grabenwasser 3 ccm einer Malzwürze von ca. 10° Balling, 1 g Na_2CO_3 + 10 aq. u. 0,2 g Mohr'sches Salz (Ferroammoniumsulfat) enthielten, wurde nach kurzer Zeit das gänzliche Verschwinden von SO_3 beobachtet unter Bildung von $CaCO_3$, $FeCO_3$, bezw. den Phosphaten dieser Metalle; der gebildete H_2S verbindet sich mit dem Ca und Fe zu den entsprechenden Sulfiden. Die Zus. der Fl. läſst sich vielfach modifizieren. K_2SO_4, Alaun, Eisenammonsulfat, $MgSO_4$, $CaSO_4$ unterliegen alle der Reduktion. Als Reduktionsmikrobe wurde ein Spirillum, der Gattung Sp. tenue Cohn angehörig, isoliert, welches obligat anaërob wächst und nur bei relativ geringen Mengen gelöster organischer Nährstoffe zur Entw. gelangt, weshalb man die Reduktionserscheinungen besonders gut in alten, von Bakterien schon erschöpften Nährlsgg. bemerkt. Die Züchtung nimmt man am besten in Kölbchen vor, welche ähnlich den gewöhnlichen Gärungskölbchen konstruiert sind. Das als Spirillum desulfuricans bezeichnete Reduktionsbakterium ist schwer zu züchten und wächst in einer Kaliummalat (0,25%), Pepton. sicc. (0,25%) und Eisenammonsulfat (0,1%) enthaltenden, mit Soda alk. gemachten Nährlsg. besonders gut; nach 24 Stdn. ist die Bildung von FeS bereits sichtbar. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. [II. Abtlg.] 1—9. 49—59 u. 97—114. Delft.) Proskauer.

W. Palmirski und **Waclaw Orlowski**, *Über die Indolreaktion in Diphtheriebouillonkulturen.* In jungen, 2—3 Tage alten Diphtheriebouillonkulturen trat auf Zusatz chemisch reiner Salzs. oder Schwefels. keine Indolreaktion auf, sie enthielten wohl Indol, aber keine Nitrite. Ältere Kulturen geben aber die Rotfärbung auf Zusatz von SS., was eine gleichzeitige Produktion von Indol und Nitriten beweist. In älteren Kulturen tritt auch die Legal'sche Nitroprussidrk. auf Indol ein. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **17**. [1. Abtlg.] 358—60. Warschau.) Proskauer.

C. Fraenkel, *Eine morphologische Eigentümlichkeit des Diphtheriebacillus.* Züchtet man Diphtheriebacillen auf hartgekochten Eiern, namentlich dem Eiweiſs derselben, so entwickeln sich dieselben bei Brüttemperatur sehr üppig; es entsteht ein gelblich-weiſser, trockener Rasen, der bei der mikroskopischen Untersuchung im hängenden Tropfen gewaltige, in Länge und Breite das gewöhnliche Maſs weit überragende Formen zeigt, unter denen namentlich die mächtigen keuligen Anschwellungen mancher Endstücke auffallen. Noch deutlicher wird dieses Verhalten, wenn man die Bacillen nicht auf die Oberfläche, sondern in Einschnitte der Eier hineinbringt, die zusammengeschlossen werden, und damit ein annähernd anaërobes Wachstum der Stäbchen bedingen. Die Färbung für die mikroskopische Unters. muſs in der Weise vorgenommen werden, daſs der Bakterienrasen mit einem Tropfen destillierten W. auf dem Objektträger zu einer trüben Aufschwemmung verrieben, der letzteren sofort Löffler'sche oder Ziehl'sche Lösung zugefügt, ein Deckglas aufgelegt, die über

schüssige Fl. von den Rändern mit Fliefspapier abgesaugt und das Deckglas endlich behufs Konservierung mit Wachs umzogen wird. Die Verzweigungen, welche die Diphtheriebacillen bei diesem Wachstum annehmen, erscheinen mitunter als kleinste, meist im rechten Winkel aus der Mitte des betreffenden Stäbchens seitlich hervorsprieſsende Knospen; werden sie länger, so entstehen krückenähnliche, wie ein T-Stück aussehende Formen; endlich können die Verästelungen noch weiter gehen, u. Gebilde auftreten, die an ein groſses H erinnern. Die Fähigkeit, die Verzweigungen zu produzieren, kommt nur einem gewissen Bruchteil der Diphteriekulturen zu. (Hyg. Rundsch. **5**. 349—50. Hyg. Inst. Halle a. S.) PROSKAUER.

Rudolf Abel, *Versuche über das Verhalten der Diphtheriebacillen gegen die Einwirkung der Winterkälte.* Die Diphtheriekulturen auf Blutserum, auf Seidenfäden, können sich monatelang den strengsten Wintertemperaturen gegenüber lebensfähig erhalten, wobei sich aber im Laufe der Zeit doch ein schädigender Einfluſs nicht verkennen lieſs. Verfasser nimmt an, daſs sich die Diphtheriebacillen nicht den ganzen Winter hindurch lebensfähig bleiben können. Liegen sie in dünner Schicht, so wird nach der Analogie der mit den Fäden erhaltenen Ergebnisse ihre Lebensdauer 2 Monate kaum übersteigen. Die Virulenz der Bacillen scheint durch die Einw. der Kälte nicht zu leiden. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **17**. [I. Abtlg.] 545—50. Greifswald. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

L. Hoeber, *Über die Lebensdauer der Cholera- u. Milzbrandbacillen in Aquarien.* Nach diesen Verss. können sich beide Bakterienarten nur kurze Zeit im W. der Hausaquarien lebensfähig erhalten. In einem Falle, wo Milzbrandbouillonkulturen einem Aquarium zugesetzt wurden, gingen die Bacillen unter gewaltiger Vermehrung der grünen Desmidiaceen in 2—3 Tagen zu Grunde. Im Aquarium des Kalthauses waren die Cholerabakterien noch am zehnten Tage nachzuweisen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **17**. [I. Abtlg.] 443—50. Hyg. Inst. Würzburg.) PROSKAUER.

Wilm, *Über die Einwanderung von Choleravibrionen ins Hühnerei.* Die Unterss. wurden im Hinblick auf die Thatsache angestellt, daſs Cholera durch Nahrungsmittel verbreitet werden kann. Über das Verhalten der Eier, die in cholerainfiziertem Material verpackt sind, liegen Unterss. noch nicht vor. Diese Lücke hat Vf. auszufüllen versucht. Er fand, daſs die Choleravibrionen durch die Eischale in das Hühnerei einzuwandern vermögen, und daſs sie dazu anscheinend mindestens 15 bis 16 Stdn. gebrauchen. Die Einwanderung geschieht um so sicherer u. massenhafter, je weniger das Infektionsmaterial der Austrocknung ausgesetzt, und je frischer und vibrionenreicher es ist. Auſser den Choleravibrionen vermögen noch andere Bakterien in das Ei einzuwandern, z. B. Bact. coli und verschiedene Wasserbakterien, wobei eine gewisse Beweglichkeit und Gröſse der Bakterien nötig zu sein scheint. Die Choleravibrionen enthaltenden Eier behalten etwa 4—5 Tage lang ihre normale Beschaffenheit, werden allmählich getrübt und fangen dann an, nach H_2S zu riechen.

Für den Fall, daſs Eier mit Choleravibrionen infiziert worden sind, kann eine Übertragung der Cholera auf den Menschen durch den Genuſs roher Eier oder durch Infizierung bei dem Zerschlagen solcher Eier stattfinden. Eine Verschleppung der Choleravibrionen ist durch die infizierten Eischalen möglich, auf denen sich die Vibrionen noch 4—5 Tage lebensfähig zu halten vermögen. Länger als 2 Min. gekochte Eier, die Cholerakeime enthalten, sind ungiftig; die Giftigkeit der Vibrionen wird in den Eiern stark gesteigert. (Arch. Hyg. **23**. 145—69. Hygien. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Fritz Basenau, *Über das Verhalten der Cholerabacillen in roher Milch.* Im Gegensatz zu den Angaben von HESSE, WEIGMANN u. a. (**94**. II. 216. 700) will Vf. beobachtet haben, daſs rohe Milch den Cholerabakterien gegenüber keine abtötenden Eigen-

schaften entfaltet. Sie bleiben im Gegenteil so gut, wie in keimfreier, auch in roher Milch mindestens 38 Std. am Leben u. können „bis selbst zur Koagulation der Milch" sich in ihr vermehren, und zwar bei allen Temperaturen, bei denen überhaupt noch ein Wachstum der Choleravibrionen vor sich geht. In stark verunreinigter Milch bleiben die Cholerabakterien mindestens 32 Stdn. sowohl bei 37° C., als auch bei 24° und Zimmertemperatur lebensfähig; sie lassen sich im lebensfähigen Zustande noch nachweisen, auch wenn die Milch bereits koaguliert ist.

Vf. dehnt seine Ansicht noch weiter aus und sagt, dafs gewöhnliche rohe Milch wohl überhaupt keine bakterientötenden Eigenschaften besäfse. (Arch. Hyg. **23**. 170—83. Hyg. Inst. Amsterdam.) PROSKAUER.

Th. Rumpel, *Studien über den Choleravibrio.* Das Vorkommen von Choleravibrionen in den Dejekten Gesunder (während einer Choleraepidemie) läfst den Vf. zu dem Schlusse „einer zeitweilig nicht vorhandenen und sich erst allmählich entwickelnden Virulenz der Choleravibrionen" gelangen. Die Ansicht von R. PFEIFFER (**94**. II. 838; **95**. I. 609), dafs es sich bei den Befunden in der Wasserleitung um eine andere, von der Cholera verschiedene Vibrionenart handele, hält Vf. für nicht zu Recht bestehend. U. a. führt er an, dafs auch die echte Cholera unter Umständen für Tauben virulent sein kann, und deshalb das Taubenexperiment zur Trennung der in Frage kommenden Arten nicht zu verwenden sei. Dasselbe gelte vom PFEIFFER'schen Immunisierungsverf. und die Phosphoreszenz (**94**. I. 330), denn Vf. will auch bei echten Choleravibrionen ein intensives Leuchten beobachtet haben. Danach soll es bis jetzt nicht möglich sein, echte KOCH'sche von choleraähnlichen Vibrionen zu differenzieren. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **1895**. Nr. 4. Hamburg. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

R. Pfeiffer, *Kritische Bemerkungen zu Th. Rumpel's: „Studien über den Choleravibrio".* Vf. widerlegt die Einwände RUMPEL's (s. vorst. Ref.) zum Teil auf Grund ausgeführter Nachprüfungen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **1895**. Nr. 12. Sep. v. Vf. Berlin.) PROSKAUER.

W. Dönitz, *Über das Verhalten der Choleravibrionen im Hühnerei.* Die Widersprüche, welche bisher über die Produktion von H_2S in Choleraeikulturen herrschen, haben Vf. veranlafst, die Frage nochmals zu prüfen (**92**. II. 795; **93**. I. 48; **94**. I. 872; II. 701. 871; **95**. I. 697). Es wurde dabei zunächst gefunden, dafs in möglichst frischen Eiern die Choleravibrionen entweder in Reinkultur wuchsen, oder es traten fremde Bakterien hinzu. In den Fällen, wo der Dotter gelb geblieben war, liefs sich nach dem Öffnen des Eies kein H_2S durch Bleipapier nachweisen. Auch Nitroprussidnatrium, das einige Male versucht wurde, gab keine Rk. Schwarzwerden des Dotters ging meist mit Bildung von H_2S einher, aber einige Male konnte es chemisch nicht nachgewiesen werden. Solche mit geschwärztem Dotter versehene Eier enthalten meist fremde Bakterien, die sich aber alle nicht züchten liefsen. In einigen H_2S-Eiern wurden fremde Bakterien nicht gefunden, sei es, dafs sie in zu geringer Menge vorhanden waren, sei es, dafs sie in dem mikroskopischen Bilde, das bei solchen Eiern immer ein wirres Gemenge darstellt, übersehen wurden. Die Thatsache, dafs sich sogar in den frischesten Eiern fremde Bakterien entwickeln können, legt die auch schon von ABEL u. DRÄER (**95**. I. 697) ausgesprochene Vermutung nahe, dafs die fremden Keime schon im Eileiter hineingelangen, welche von der Kloake aus hinaufgewandert sind. Ist dieses richtig, so mufs man weiter annehmen, dafs die meisten Bakterien erst in den untersten Teilen hinzutreten, da, wo die äufsersten Schichten des Eies aufgelagert werden. Um sie hier abzutöten, wurden die Eier angekocht, zum Teil auch eine Zeit lang in Formalindämpfe eingelegt. Von 13 angekochten u. infizierten Eiern war keines faul geworden, u. Spuren von H_2S haben sich nur zweimal ge-

zeigt. Fremde Bakterien wurden nur zweimal gefunden, einmal bei Ggw., das andere Mal bei Abwesenheit von H_2S. Das Verhalten der angekochten Eier bei den Verss. spricht genügend zu Gunsten der Annahme, daſs in den äuſseren Schichten der Eier von vornherein Keime enthalten sein können, welche man mit der Desinfektion der Schale durch Sublimat u. A. nicht erreichen kann. Gewöhnliche, ältere Eier wurden nach dem Impfen in gröſserer Anzahl faul, als frischgelegte. In den mit Formalindämpfen behandelten Eiern verhielten sich Cholerabacillen verschiedener Provenienz ganz gleich, und das Gesamtergebnis dieser Verss. glich bezüglich der Entw. von H_2S den vorhergehenden Versuchsreihen.

Als Hauptergebnis stellt Vf. die Sätze auf: 1. die Choleravibrionen bilden für sich allein im Hühnerei keine durch den Geruch und durch Bleipapier nachweisbare Menge von H_2S. — 2. Das Hühnerei ist ein möglichst ungeeigneter Nährboden für Bakterienreinkultur. (*Z. Hyg.* **20**. 31—45. Inst. f. Infektionskrankh. Berlin.) PROSK.

v. **Dungern**, *Ist die Virulenz der Cholerabacillen abhängig von ihrer Giftigkeit?* Diese Frage suchte Vf. durch genauen Vergleich der Giftwirk. einer sehr virulenten u. nicht virulenten Cholerakultur zu entscheiden. Es stellte sich dabei heraus, daſs die Virulenz der Cholerabacillen vollständig unabhängig von ihrer Giftigkeit sein kann. (Z. Hyg. **20**. 146—53. Inst. f. Infekt.-Krankh. Berlin.) PROSKAUER.

C. **Wehmer**, *Aspergillus Oryzae, der Pilz der japanischen Saké-Brauerei.* Vf. giebt eine genaue morphologische Beschreibung des Asp. Oryzae, die durch Zeichnungen erläutert wird. Die bereits unmittelbar nach der Abschnürung keimfähigen Conidien zeichnen sich durch eine ausgesprochen lange Dauer der Keimfähigkeit aus. Die Entw. vollzieht sich sowohl bei Zimmertemp., wie bei 30—40°, im ersteren Falle etwas langsamer, als im letzteren. Bei höheren Temperaturen kultiviert man den Pilz auf Zuckerlösung (3—20%) mit anorganischen Nährsalzen (Phosphat und Nitrat), obwohl ein festes stärkemehlreiches Substrat, wie Reis, Stärke, Kleister, eine üppigere Vegetation liefert. Geeignet ist ferner Bierwürze, wenig gut war Rosinendekokt. Saure Fll. meidet der Pilz, obschon saure Salze ihn im allgemeinen nicht stören. Veränderungen besonderer Art, reichliche Erzeugung org. SS., A. u. a. — bewirkt er in Zuckerlsgg. nicht, so daſs er sich in dieser Beziehung den meisten anderen Aspergillusarten anschlieſst.

Sein Vermögen, auf stärkemehlhaltigen Substraten eine sehr wirksame Diastase zu produzieren, ist bekannt. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **1**. [II. Abtlg.] 150—60. 210—19. Hannover.) PROSKAUER.

Oskar Rössler, *Über die Kultivierung von Crenothrix polyspora auf festem Nährboden.* Dieser Spaltpilz, welcher bis jetzt nur in Fe-haltigem W. kultiviert werden konnte, wurde auf Ziegelsteinen eines Kanalbaues, welche ganz von ihm durchwachsen waren, vorgefunden, und gelang es, denselben auf Ziegelsteinen (als Nährboden) zu züchten. Der wss. Nährfl. wurde etwas $FeSO_4$ zugesetzt; auf der Oberfläche derselben scheiden sich nach kräftiger Entw. des Pilzes weiſse, mkr. Krystalle von noch unbekannter Zus. ab. (Arch. der Pharm. **233**. 189—91. 20/5. [13/3.] Baden-Baden.) v. SODEN.

A. **Wróblewski**, *Verhalten des Bacillus mesentericus vulgatus bei höheren Temperaturen.* Dieser für die Milchsterilisation wichtige Mikroorganismus bildet bekanntlich Sporen und setzt seiner Abtötung deshalb Schwierigkeiten entgegen (cfr. STRUB, **90**. II. 355). Vf. zeigt, daſs es zur vollständigen oder fast vollständigen Abtötung des Bac. mesent. vulg. ausreicht, wenn man das betreffende Medium dreimal, u. z. jedesmal 20 Min. lang einer Temperatur von 80° aussetzt, wobei man zwischen den einzelnen Erwärmungen 12 stdge. Pausen von 38—40° C. eintreten läſst. Eine langsame Temperaturerhöhung, auch bei der gewöhnlichen Sterilisation im Dampfstrome

von 100° wirkt nicht so gut, als das geschilderte fraktionierte Erhitzen. Eine plötzliche Abkühlung wirkt nicht ungünstig auf den Bac. mesent. ein. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 1. [II. Abtlg.] 417—22. Lab. von Prof. Olszewski. Krakau.) Prosk.

Kutscher, *Die Vibrionen- und Spirillenflora der Düngerjauche.* Durch das Peptonverfahren war es möglich, aus den Gewässern Giefsens eine dem Vibrio serpens ähnliche Vibrionenart anzureichern. Kölbchen mit Jauche, der 1% Pepton-Kochsalz zugesetzt war, u. die bereits nach 24 Stdn. Vibrionen enthielten, wurden zum weiteren Ausfaulen in den Brütschrank zurückgestellt u. so verschiedene Vibrionenarten, von denen die eine immer wieder die andere verdrängte, aus der Fl. isoliert. Vf. beschreibt acht Vibrionenarten, unter denen Spirillenarten sich befinden. Als guter Nährboden für die Spirillen erwies sich „*Agarfleischwasser*", das folgendermafsen bereitet war. W., das mit 2% Agar beschickt war, wurde für 48 Stdn. in einen Brutschrank gebracht und nach dieser Zeit das W. vom Agar abgepreſst. Der etwas opaleszierenden Fl. wurde nun die gleiche Menge Fleischw. u. 0,5% NaCl zugefügt, das Ganze mit Ammoniumpentasulfid neutralisiert und sterilisiert. Für Tiere waren die beschriebenen Vibrionen und Spirillen nicht pathogen. (Z. Hyg. **20**. 46—59. Giefsen. Hyg. Inst.) Proskauer.

Max Jolles u. **Ferdinand Winkler**, *Bakteriologische Studien über Margarine und Margarineprodukte.* Im Vergleiche zur Naturbutter ist der Bakteriengehalt der Margarine u. der Margarineprodukte ziemlich gering, u. der Keimgehalt der letzteren wieder viel gröfser als derjenige der Margarine. Während der Fabrikation nimmt der Bakteriengehalt ab; im Premier jus sind die meisten Bakterien enthalten. Die Keimzahl pro 1 g betrug:

	Oberfläche	Im Inneren	Durchschnitt
Im Premier jus	2285	1703	1994
In frischer Oleomargarine aus der Presse	1358	1369	1363
In 48 Stunden alter Margarine	2334	1849	2092
In 3 Wochen alter Margarine	10 568	3464	7016
In 2 Monate alter Margarine bei Luft- und Lichtabschluſs	16 280	4166	10 220
In 2 Monate alter Margarine bei Luftzutritt	19 848	19 463	19 656

Der Bakteriengehalt des Margarineschmalzes ist niedriger als derjenige der Margarinebutter. Die Unterss. Lafar's (**91**. II. 760) haben für die Naturbutter einen mittleren Keimgehalt von 10—20 Mill. im Gramm ergeben; der mittlere Keimgehalt der Margarinebutter schwankt aber zwischen 4—6 Mill. pro Gramm. Der mittlere Bakteriengehalt des Margarineschmalzes wurde zu 420 000 im Gramm (360 000—586 000) gefunden. Der Keimgehalt der Margarine nimmt mit dem Alter desselben stetig zu, u. z. an der Oberfläche in höherem Grade als im Innern. Vf. nimmt an, dafs der Vertalgungsprozefs mit der Vermehrung der Bakterien im Zusammenhang steht, weil das Ansteigen der Keimzahl dem Fortschritte proportional wächst, den der genannte Prozefs macht. Bei den Margarineprodd. kommt der Kälte ein wesentlich bakterientötender Einfluſs zu, der sich bei dem Margarineschmalze in noch gröfserem Mafse äufserte, als bei der Margarinebutter. Die Aufsenpartien der Margarine erwiesen sich, wie obige Tabelle zeigt, bakterienreicher, diejenigen der Margarineprodd. aber bakterienärmer, als die entsprechenden Innenpartien. Mit der relativen Armut an Bakterien der Aufsenteile geht aber ein Reichtum an Schimmelpilzen in den Margarineprodd. einher.

Von kranken Tieren herstammendes oder auf eine andere Weise verdorbenes Rohfett darf bei der Margarinefabrikation keine Verwendung finden. Die Benutzung

zentrifugierter Milch und möglichst keimfreien W. als Zusatz zur Oleomargarine vor der Verbutterung sind geeignet, den Keimgehalt in der Margarinebutter herabzudrücken. Pathogene Keime konnten Vff. weder in der Margarine, noch in den daraus bereiteten Prodd. nachweisen; besonders wird darauf hingewiesen, daſs alle auf den Nachweis von Tuberkelbacillen gerichteten Untersuchungen negativ ausfielen. Die vorgefundenen Bakterien gehören sämtlich den Saprophyten an; sie stammen teilweise aus der Luft u. dem W., teilweise aus der zugesetzten Milch oder Naturbutter her. Die Vff. haben die aus den Margarinepräparaten isolierten Bakterienarten genauer beschrieben. Hervorzuheben ist hier nur, daſs darunter sich zwei als Margarinebacillus α und β bezeichnete, bisher noch nicht identifizierte, aber unschädliche Bakterienarten befinden, welche bei dem fortschreitenden Vertalgungsprozeſs in gröſserer Menge angetroffen wurden, so daſs Vff. annehmen, sie ständen mit dem letzteren in kausalem Zusammenhange. Unter den aus Margarinebutter isolierten Mikroorganismen sind bisher noch nicht beschrieben: der Diplococc. capsulatus margarineus, Bac. viscosus margarineus, Bac. rhizopodicus margar. und Bac. rosac. margar. (Z. Hyg. **20**. 60—108. Wien. Lab. v. M. u. Ad. Jolles.) Proskauer.

Kunt Arnell, *Über den Nachweis von Tuberkelbacillen in der Milch.* In der nach Röse-Gottlieb'schem Verf. abgeschiedenen, nicht fetthaltigen Leg. finden sich auſser Caseïn und Milchsalzen auch sämtliche Milchbakterien. Diese Fl. bringt man in ein 10 ccm fassendes, in dem einen Ende schwach konisches Glasröhrchen von ca. 10 cm Länge und zentrifugiert dasselbe in der Laktokritscheibe 15 Min. lang. Im Bodensatze lassen sich die Tuberkelbacillen nach bekannten Methoden nachweisen. (Kgl. Landtbruks-acad. Handling och tidskr. **1894**. 231—43; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **17**. [I. Abtlg.] 726.) Proskauer.

Medizinische Chemie.

Rich. v. Zeyneck, *Chemische Untersuchung des Inhaltes zweier Lymphcysten.* Die Unters. des Lymphcysteninhaltes eines 59 Jahre alten Mannes ergab bei einem Volum von 2280 ccm und einem D. 1,014 einen Eiweiſsgehalt von 5%, Ätherextrakt, der vorwiegend aus Fett mit etwas Cholesterin und Lecithin bestand, von 8%, 0,92% Asche. Die dünne, milchige Fl. gerann nicht auf Zusatz von Labferment u. enthielt keine Verdauungsenzyme, geringe Mengen Harnstoff u. Seifen. Der Cysteninhalt eines fünf Monate alten Mädchens betrug 2250 ccm, war qualitativ dem anderen sehr ähnlich, enthielt aber etwas Traubenzucker. Eiweiſs 3,8%, Fett 2,3%, Asche 0,76%. In beiden Fll. fehlten Caseïn und Pepton. (Ztschr. Physiol. Chem. **20**. 462 bis 471. 25/4. [15/2.] Wien. Lab. f. med. Chemie.) Siegfried.

Abraham Grünfeld, *Zur Kenntnis der Sphacelinsäurewirkungen.* Ein Nachtrag (**92**. II. 372). Vf. legt mkr. Bilder der pathologisch-anatomischen Veränderungen, die durch Sphacelinsäure und diese enthaltendes Mutterkorn hervorgebracht sind, vor. Hervorzuheben ist aus den mikrochem. Rkk., welche die einzelnen Organe lieferten, das Auftreten von Amyloid oder amyloidähnlicher Substanz bei der Mutterkornververgiftung. Dasselbe dürfte vielleicht unter bakteriologischen Gesichtspunkten betrachtet werden müssen, nachdem Krawkow sich dafür ausgesprochen hat, daſs gerade Bakterien in besonderem Grade die Fähigkeit besitzen, Amyloid zu erzeugen.

R. Kobert ergänzt in einem *Schluſswort* zu vorstehender Arbeit die Mitteilungen Grünfeld's, indem er einige wichtige litterarische Erscheinungen der letzten Jahre über die Mutterkornfrage einer kritischen Besprechung unterzieht. Bis zum Erscheinen der Monographie des Vfs. über die Bestandteile u. Wirkungen des Mutter-

korns (1884) hielt man die *Sklerotinsäure*, bezw. *Ergotinsäure* als das einzige wirksame Prinzip des Mutterkornes. Die KRUSKAL'schen Unterss. haben ferner gezeigt, daſs die *Ergotinsäure* nicht etwa, wie vielfach behauptet wurde, aus Mannan besteht (**92**. II. 371). Die Benennung des vom Vf. im frischen Mutterkorne gefundenen Harzes, der *Sphacelinsäure*, als „*Sphacelotoxin*" (SCHMIEDEBERG) hält derselbe nicht für gerechtfertigt, da die Substanz mit den Toxinen keine Analogien aufweist. Das von JACOBI als branderregendes Prinzip des Mutterkornes dargestellte *Spasmotin* wirkt nach Vf. viel schwächer, als die Rohsphacelins., so daſs er nach wie vor, wenn er Mutterkornbrand erzeugen will, sich an die Rohsphacelins. hält und den Namen Spasmotin für das branderzeugende Prinzip des Mutterkornes nicht anerkennen kann; eine therapeutische Verwertung der Sphacelins. sowohl, wie des Spasmotins empfiehlt sich nicht.

Das *Ergotininum cryst.* und *amorph.* müssen als ziemlich unwirksam bezeichnet werden; dahingegen lassen sich die den Arzt interessierenden Mutterkornwirkungen, und zwar speziell die auf den Uterus, durch das *Cornutin* hervorrufen, wobei auf die Arbeiten von P. KROHL (Arch. Gynaekol. **45**. Heft 1) verwiesen wird. Besonders wertvoll für die Kenntnis der Mutterkornzusammensetzung hält Vf. die Unterss. von C. C. KELLER (**94**. I. 931. 932), denen zufolge es nur ein Mutterkornalkaloid giebt. Vf. behauptet auf Grund neuerer Verss., daſs es eine wirksame und eine unwirksame Modifikation dieses Alkaloids gebe; die wirksame nennt er Cornutin, die unwirksame Ergotinin. Ob eine derselben das Mutteralkaloid ist, und die andere nur durch Zers. jener entstanden, läſst Verfasser noch unentschieden. (Arb. Pharmakol. Inst. Dorpat **11** und **12**. 295—313.) PROSKAUER.

Grosz, *Über mikrochemische Farbenreaktionen der Harnsedimente und deren differenzialdiagnostische Bedeutung.* Fügt man zu einem Tropfen Harnsediment einen Tropfen einer 1%igen wss. Lsg. von alizarinsulfonsaurem Natrium, so bemerkt man eine tinktorielle Differenzierung durchaus gleichartiger Formelemente. Ein Teil der Leukocyten z. B. färbt sich im Protoplasma und Kern gelb, ein Teil violett etc. Diese verschiedene Färbung wird durch die chemische Rk. des Zellprotoplasmas bedingt, und zwar so, daſs die Gelbfärbung der sauren, die Rotfärbung der neutralen und die Violettfärbung der alk. Rk. entspricht. Die daraufhin vorgenommenen Unterss. der epithelialen Elemente, die frischen Leichen entnommen wurden, zeigten, daſs die Rk. derselben gegen die tieferen Schichten hin allmählich von der sauren in alkalische übergeht. Greift also ein entzündlicher Prozeſs in die tieferen Schichten der Schleimhaut, z. B. bei länger andauernder Urethralentzündung, so erscheinen diese Formenelemente von alk. Rk. im Harnsediment, u. Vf. glaubt, daſs das Auftreten violett gefärbter Elemente im Harn zur Diagnose Urethritis posterior berechtige. Auch bei der Differenzialdiagnose zwischen Cylindroiden und Cylindern giebt das genannte Färbeverf. brauchbare Resultate, indem die ersteren als Mucingerinnungen sich intensiv rot, die letzteren sich ausnahmslos gelb färben. (Intern. klin. Rundsch. **8**. Nr. 41; Centr.-Bl. f. inn. Med. **16**. 443—44.) PROSKAUER.

Paul Friedrich Richter, *Über den Befund von salpetriger Säure im frischen Harne.* SCHWIENING konstatierte bei einem Falle von akutem Magen- und Darmkatarrh im Urin eine oxydierende Substanz, die sich weiterhin als salpetrige S. erwies. Da dieser Befund im frisch entleerten Urin allen bisherigen Angaben widersprach, so wurden weitere Beobachtungen angestellt und in drei anderen Fällen der gleichen Erkrankung N_2O_3 gefunden. Ein Fall, in dem die Ausscheidung von N_2O_3 sogar wochenlang stattfand, betraf eine ikterische Patientin, bei welcher die Autopsie ein weit verbreitetes Carcinom der Abdominalorgane, insbesondere der Gallenblase, Leber und des Pankreas ergab. Der Harn, der stets Gallenfarbstoffe enthielt, gab auf Zusatz von S. die Biliverdinrk. Die bakteriologische Unters. des Urins lieferte

eine Reinkultur eines Coccus, der, auf sterilen Urin überimpft, nach 20 Stdn. eine große Menge von Nitriten erzeugte, während die Kontrollröhrchen mit sich selbst überlassenem Urin dieselbe Rk. bei Bruttemperatur frühestens nach 72 Sdn. aufwiesen. Die Rk. blieb in dem Kokken enthaltenden Urin in den ersten 24 Stdn. noch sauer, um nach 48 Stdn. schwach alk. zu werden. Allmählich nahm die Alkalescenz dann zu; die harnstoffzersetzende Kraft der Bakterienart war eine nur mäßige. Der Coccus war nicht pathogen. Im Hundeharn erzeugte er kein Nitrit. Der Coccus reduzierte Nitrate zu Nitriten, vermochte aber Ammoniumsalze nicht zu oxydieren. Vf. nimmt an, daſs die gefundenen Coccen mit dem Trinkwasser in den Organismus der Patientin gelangt sind. (Fortschr. Medic. **13**. 478—82. Berlin. III. med. Klin.) PROSKAUER.

Oechsner de Coninck, *Über die Ausscheidung der Magnesia bei Rachitis.* Vf. untersuchte den Urin von einigen rachitischen Kindern auf Magnesia. Die Asche von 200—400 ccm Harn wurde in mit HCl angesäuertem W. gel. u. nach der Konzentration auf dem Wasserbad der Kalk als Oxalat oder Sulfat, die Magnesia als phosphorsaure Ammoniakmagnesia gefällt. Folgende Mengen wurden in 1 l (ungefähr die Tagesmenge) gefunden:

	Menge des Urins Kubikzentimeter	Gehalt an MgO pro Liter
1.	200	0,015
2.	250	0,014
3.	200	0,013
4.	300	0,011
5.	400	0,009

Über die regelmäſsige Abnahme dieser Zahlen, welche keine zufällige ist, soll später berichtet werden. — Die untersuchten Urine enthielten verschiedene gefärbte Pigmente, welche beim Fällen der Ndd. mit ausfielen und bei der Calcination eine ungewöhnliche Beständigkeit zeigten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1180—81. [27/5.*] Lab. der Chemie der Fakultät d. Wiss. zu Montpellier.) HESSE.

Heckel, *Peptonurie nach Serumbehandlung der Diphtheritis.* Von der Voraussetzung ausgehend, daſs nach der Injektion von Diphtherieheilserum im Harn Körper auftreten, welche gewöhnlich nicht darin enthalten sind, prüfte Vf. in sechs mit Serum behandelten Fällen, von denen einer letal endete, den Harn. Es konnte in allen Fällen, bei denen Urin zu erlangen war, Pepton in nicht geringer Menge nachgewiesen werden. Vf. ist geneigt, diese Peptonurie als ein physiologisch begründetes Ausscheiden der in den Kreislauf gebrachten, im Heilserum (Febrin) enthaltenen Eiweiſskörper aufzufassen, besonders auch deshalb, da alle Patienten, darunter ein nur zur Immunisierung injizierter Fall, keine anderweitigen Störungen erkennen lieſsen. (Münch. Med. Wchschr. **1895**. Nr. 8; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **17**. [I. Abteilung.] 583.) PROSKAUER.

E. Salkowski, *Über die Pentosurie, eine neue Anomalie des Stoffwechsels.* Vor einigen Jahren hat Vf. in Gemeinschaft mit JASTROWITZ (**92**. I. 951) über das Vorkommen von Pentose im Harn berichtet. In neuester Zeit sind ihm zwei neue Fälle von Pentosurie zur Kenntnis gelangt. 200—500 ccm Harn wurden mit Phenylhydrazin (für je 100 ccm $2^1/_2$ g) versetzt; letzteres wurde in so viel Essigs. gel., daſs die Lsg. deutlich sauer war. Die Mischung wurde zum Kochen erhitzt, dann noch 1—$1^1/_4$ Stunden in ein im Sieden befindliches Wasserbad eingesetzt. Nach 12-stünd. Stehen ist bei Ggw. von Pentose der Harn in einen dünnen Brei von gelben Nadeln umgewandelt. Den gesammelten, gut gewaschenen Nd. krystallisiert man aus h., wenig

A. enthaltendem W. um. F. des Pentosazons liegt bei 159°. Vf. erhielt aus d drei beobachteten Harnen 0,193, 0,181 und 0,335% Phenylpentosazon.

Auch die letztuntersuchten Urine gaben die TOLLENS'sche Rk. auf Pentose (m Phloroglucinsalzs.). Die pentosehaltigen Harne boten sonst keine Anomalien d sie waren von normalgelber Färbung, saurer Rk., klar, ohne Sediment, frei v Formenbestandteilen, Eiweifs und gärungsfähigem Zucker, optisch inaktiv. Bei A stellung der TROMMER'schen Probe l. der Harn verhältnismäfsig wenig $Cu(OH)_2$ m beim Erhitzen zum Sieden bleibt die blaue Farbe zunächst unverändert, dann al tritt plötzlich Reduktion und Ausscheidung von $Cu_2(OH)_2$ ein. Dieses Verhalten i kein konstantes, oft bildet sich auch bei längerem Erhitzen kein Oxydul, sondern n Gelbfärbung, und ersteres nachträglich beim Stehen der Probe. Beim Kochen m FEHLING'scher Lsg. färbt sich der Harn erst grün, dann gelblich, die Fl. zeigt starke Opaleszenz, Oxydul scheidet sich jedoch nicht aus. Die NYLANDER'sche Bismutrk. fällt im Verhältnis zur starken Kupferoxydulfällung sehr schwach aus, der entstandene Nd. ist grau. Die Pentose ist lange Zeit im Harne zweier Personen beobachtet worden.

In dem einen Falle von Pentosurie handelte es sich um einen morphinistischen Neurastheniker; die Pentose trat auch während der Entziehungskur und längere Zeit nach derselben im Harn auf. Ob die Pentosurie eine klinische Bedeutung hat, läfst sich augenblicklich nicht entscheiden. Wichtiger ist die Frage, ob die Pentosurie in irgend einem Zusammenhang mit dem Diabetes stehe. Man kann, um Dextrose neben Pentose im Harn nachzuweisen, entweder die Osazone darstellen und vermöge ihrer verschiedenen Löslichkeit von einander trennen oder den Harn durch Hefe vergären, wobei nur Dextrose aufgezehrt wird, und dann das Phenylpentosazon darstellen. Vf. hat neun diabetische Harne auf Pentose unters., in allen Fällen war das Resultat negativ.

Die Pentose stammt nicht von der Nahrung her, vielmehr scheint sie aus dem Organismus selbst herzurühren; es besteht wahrscheinlich für die Pentosurie ebenso wie für den Diabetes eine gewisse Beziehung zum Pankreas. Das aus dem von HAMMARSTEN im Pankreas gefundenen Nucleoproteïd gewonnene Pentosazon (0,5 g aus 1 kg Pankreas) ist mit dem aus Harn erzeugten Pentosazon höchstwahrscheinlich identisch; definitiv wird sich die Identitätsfrage erst entscheiden lassen, wenn beide Pentosen in Substanz vorliegen. Da aber auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dafs normalerweise konstant erhebliche Mengen von Pentose im Organismus gebildet, jedoch durch Stoffwechselvorgänge wieder zerstört (oxydiert) werden, so kann man ferner annehmen, dafs die Pentosurie auf einer Verminderung oder Aufhebung der normalerweise zur Zerstörung der Pentosen im Organismus führenden Prozesse beruht. Möglicherweise spielen beide Faktoren, vermehrte Bildung und verminderte Oxydationsvermögen, gleichzeitig eine Rolle. Um Verwechselungen der Pentosurie mit dem Diabetes zu vermeiden, wird man in Zukunft die Phenylhydrazinprobe in der Weise ausführen, dafs man etwa 200 ccm Harn in der oben angegebenen Weise mit 5 g Phenylhydrazin behandelt. Aus traubenzuckerhaltigem Harn scheidet sich das Osazon schon während des Erhitzens aus, resp. solange die Fl. noch h. ist, aus pentosehaltigem erst nach dem Erkalten. (Berl. klin. Wchschr. **32**. 364—68. Chem. Lab. pathol. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

L. Bleibtreu und **H. Wendelstadt**, *Stoffwechselverbrauch bei Schilddrüsenfütterung.* Bei der Behandlung des Myxödems u. Kropfes mit Schilddrüsenfütterung hat man eine regelmäfsige Abnahme des Körpergewichtes festgestellt. Man mufste daher daran denken, durch die gleiche Behandlung eine Verminderung des Fettes der Fettleibigen herbeizuführen. Die von LEICHTENSTERN u. WENDELSTADT darauf hin ausgeführten Verss. hatten einen positiven Erfolg, der auch von anderen Forschern

erzielt wurde. Vff. untersuchten, ob bei der Fütterung mit Schilddrüsenbestandteilen der zur Beobachtung kommende Gewichtsverlust, der zum Teil auf vermehrter Wasserabgabe und Schwund des Fettgewebes beruht, nicht auch mit bedingt ist durch Abgabe von Eiweifssubstanzen, ob also die Stickstoffaus- u. -einfuhr sich so gestaltet, dafs eine negative Bilanz zu stande kommt. Zur Verwendung gelangten neben einer bestimmten, kontrollierten Nahrung die Thyreoidpastillen der Firma BORROUGHS, WELLCOME & Co. (London). Dabei wurde konstatiert, dafs $^1/_6$ des beobachteten Gewichtsverlustes auf den Schwund N-haltiger Körpersubstanz zurückzuführen sei. Entgegen den bisherigen Erfahrungen bei Stoffwechselvers. liefs sich dieser Zerfall von Körpereiweifs unter Einverleibung von Thyreoidpräparaten durch eine gröfsere Zufuhr N-freier Nahrungsmittel nicht aufhalten. — Bei einem zweiten Vers. dagegen gelang es, durch Zulage von Fett und Zucker zur Nahrung eine positive Bilanz durch Eiweifssparen zu erzielen. Eine Störung der Resorption von Seiten des Darmkanals durch die Schilddrüsenfütterung fand nicht statt. (Dtsch. med. Wchschr. **21**. 346—49. Augustahosp. Köln.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

Friedrich Röfsler, *Synthese einiger Erzmineralien u. analoger Metallverbindungen durch Auflösen und Krystallisierenlassen derselben in geschmolzenen Metallen.* Die Fähigkeit der Metalle, im geschmolzenen Zustande gewisse Verbb. aufzulösen u. dieselben beim Erkalten wieder abzuscheiden, läfst sich zur Synthese krystallisierter, künstlicher Mineralien benutzen. Die erste Anregung zu der eingehenden Unters. des Vfs. gab die Beobachtung, dafs schwefel- und selenhaltige Silberbarren die Verunreinigungen stets in der Form von Schwefel- und Selensilber enthielten, welches beim Lösen des Metalls in Salpeters. als glänzender, schwarzer Rückstand blieb, der jedoch keine erkennbaren Krystallformen zeigte. Als nun Silber mit bestimmten Mengen Schwefel und Selen unter Borax zusammengeschmolzen wurde — es diente hierfür ein RÖSSLER'scher Gasofen — zeigten, je nach den Mengenverhältnissen und der Schnelligkeit des Erkaltens nach dem Durchschneiden der Könige die polierten und dann angeätzten Schnittflächen verschiedene charakteristische Bilder, welche im Original in anschaulichen Figuren reproduziert sind. Anzeichen von Krystallisation liefsen sich jedoch auch hier nicht erkennen, offenbar aus dem Grunde, weil der Schmelzpunkt des Schwefelsilbers, bezw. Selensilbers niedriger liegt, wie der des Silbers. Das Schwefelsilber ist also, während es ausgeschieden wird, noch flüssig Solange nun die flüssigen Schwefelsilberteilchen von der ebenfalls noch fl. Mutterlauge, dem Silber, umgeben sind, werden sie Tropfenform annehmen und diese auch beim Erstarren der Mutterlauge beibehalten. Allerdings können sie dann, wie die Beobachtung zeigte, durch die erstarrenden Silberkrystalle Flächenabdrücke erhalten. Bei den folgenden Verss. liefs man die betr. Verbb. aus einer leichter schmelzbaren Muttermasse auskrystallisieren u. erzielte so wohlkrystallisierte künstliche Mineralien, welche teils den natürlichen Vorkommen direkt entsprechen, teils Lücken in der Reihe der letzteren ausfüllen.

Wurde Blei mit Schwefel oder Selen unter Borax zusammengeschmolzen, so erhielt man sehr schön ausgebildete, treppenförmig aneinandergereihte Würfel von PbS und PbSe. Die Isolierung der kleinen Krystalle aus der umgebenden Metallmasse gelang hier wie in anderen Fällen am besten auf elektrolytischem Wege, da beim Lösen des Regulus mit verd. Salpetersäure die Sulfide, resp. Selenide leicht zersetzt wurden. Zu diesem Zweck wurden die in flachen Tiegeln geschmolzenen Könige in Thonzellen als Anoden in eine wss. Lsg. von Bleiacetat u. Natriumacetat eingehängt. Als Kathode diente ein Stück Bleiblech. Bei Anwendung eines Akku-

mulatorenstromes von 4 Volt u. 0,2—0,3 Amp. lösten sich die Kryställchen glatt aus, ohne angegriffen zu werden.

Wismut schmilzt mit gefälltem Schwefelwismut in jedem Verhältnis leicht zusammen. Der Regulus ist nach dem Erkalten mit Nadeln vollständig durchsetzt, welche sich durch Auslösen mit verd. k. Salpeters. gut isolieren liefsen, die Zus. Bi_2S_3 und das Aussehen des natürlichen Wismutglanzes haben. Beim Zusammenschmelzen von Wismut mit Selen erhält man unregelmäfsig durcheinander gewachsene Krystallblättchen vom Aussehen sechsseitiger rhomboëdrischer Tafeln, welche jedoch als verzerrte reguläre Oktaëder aufzufassen sind, während das natürliche Selenwismut isomorph mit dem Schwefelwismut ist und rhombisch krystallisiert. Die Isolierung gelang, wenn auch mit Schwierigkeiten, wegen der Abscheidung von Oxydationsprodd. an der Anode, auf elektrolytischem Wege. Zus. wahrscheinlich Bi_2Se.

Beim Lösen von Schwefelsilber in Wismut erhielt man nach dem Erkalten durch Isolierung auf elektrischem Wege Gruppen von aneinander gereihten Oktaëdern welche in ihrer Zus. $AgBiS_2 = Ag_2S + Bi_2S_3$ dem natürlichen Silberwismutglanz entsprechen, nicht jedoch in ihrer Krystallform, da das natürliche Mineral rhombisch krystallisiert. Wurde Selensilber in Wismut geschmolzen, so erhielt man federartig aneinandergereihte, vierseitige Säulen mit pyramidalen Endflächen. Es scheinen dies in der Richtung einer Hauptaxe in die Länge gezogene Rhombendodekaëder zu sein. Dieselben sind keine Doppelverb., sondern krystallisiertes Selensilber Ag_2Se. Liefs man eine Schmelze, deren Zus. der Formel $AgBiSe_2$ (also analog dem Silberwismutglanz) aus Wismut krystallisieren, so resultierte ein aus dunkelgrauen, glänzenden Oktaëdern bestehendes Krystallpulver $xBi_2Se + yAg_2Se$.

Halbschwefelkupfer krystallisiert aus Blei beim langsamen Erkalten in regulären Oktaëdern (Kupferglanz rhombisch); Halbselenkupfer liefert unter denselben Bedingungen ein Gemenge verschiedenartiger Krystalle. Einheitliche Doppelverbb. des Kupfers u. Wismuts, sowie des Bleies u. Wismuts mit Schwefel oder Selen konnten im allgemeinen durch Schmelzung nicht erhalten werden. Es entstanden Gemenge verschiedenartiger Krystalle. Eine dem Rotgültigerz entsprechende Verb. krystallisierte aus Antimon nicht; auch Schwefelantimon krystallisierte nicht. Ebensowenig konnte Schwefelthallium krystallisiert erhalten werden. Vf. glaubt, dafs man durch Variation der Versuchsbedingungen mit der angewandten Methode auch einheitliche Sulfide u. Selenide von komplizierterer Zus. wird darstellen können. Bemerkenswert ist noch die Thatsache, dafs beim Zusammenreiben von Silber mit Selenpulver bei gewöhnlicher Temperatur eine Einw. unter Bildung von Ag_2Se beobachtet wurde. Sehr schöne Nadeln von Silbersuperoxyd wurden bei der elektrolytischen Behandlung der Silberkönige beobachtet, besonders bei stark saurer Lauge u. hoher Stromdichte.

Bei der Verarbeitung der aus der Goldscheidung stammenden platinhaltigen Rückstände wurden krystallinische Körperchen beobachtet, welche der Analyse nach Selenplatin, sowie kleine Mengen Selenpalladium enthielten. Synthetische Studien über diese Selenide, sowie die Sulfide der Platinmetalle ergaben Folgendes: Beim Zusammenschmelzen von Palladosamminchlorid mit Schwefel unter Borax, sowie beim Schmelzen von pulverförmigem Palladium mit Palladiumsubsulfür unter einer Glasdecke (im DEVILLE'schen Koksofen mit Gebläse) wurde nicht krystallisiertes Palladiumsubsulfür, Pd_2S, erhalten, was zu erwarten war, da die Verb. leichter schmilzt als das als Lösungsmittel dienende Metall. Mit Selen zusammengeschmolzen, giebt Palladosamminchlorid einen leicht schmelzendes, im Gegensatz zur Schwefelpalladiumschmelze in Königswasser vollkommen l. Palladiumselenür PdSe. Krystallisiert das Selenpalladium aus überschüssigem Palladium aus, so erhält man nach dem Lösen des letzteren graue Körner von Pd_4Se. Platin und Schwefel liefsen sich nicht zusammenschmelzen; Platin und Selen dagegen ergaben bei Goldschmelzhitze einen glänzenden Regulus PtSe. Beim Schmelzen mit einem Überschufs von Platin erhielt

man nach dem Lösen mit Königswasser dem Selenpalladium ähnliche Körperchen, für die sich eine Formel nicht feststellen liefs.

Bei der Verarbeitung der platinhaltigen Rückstände aus der Goldscheidung wird zuerst das Platin aus der Lsg. in Königswasser durch Salmiak ausgefällt, worauf das Palladium aus der Mutterlauge als Palladosamminchlorid gewonnen wird. Der mit NH_3 erzeugte fleischfarbene Nd. hinterläfst beim Lösen im Überschufs des Fällungsmittels häufig Verunreinigungen von Arsen, Antimon und Wismut in Form eines braunen Schlammes. Beim Schmelzen desselben mit Flufs u. Kohle wurden häufig Kryställchen erhalten, die Pt, Pd, Cu, Bi, As, Sb enthielten. Eine Druse enthielt schön ausgebildete Würfel mit Oktaëder und Pentagondodekaëder (pyritoëdrische Hemiëdrie) $\infty O \infty . O . \frac{\infty O 2}{2}$. Die Zus. ist, mit Berücksichtigung der Beimengungen von Palladium, Gold, Kupfer, Eisen und Silber am besten durch die Formel $PtAs_2$ ausgedrückt, würde also der des Speiskobalts $CoAs_2$ entsprechen. Bei einer Wiederholung des Versuchs erhielt man noch schönere u. verhältnismäfsig reinere Krystalle in Gruppen von teils treppenförmig, teils unregelmäfsig durcheinander gewachsenen Würfeln, die frei von Au u. Ag waren, dagegen 4% Iridium enthielten, aufserdem Sb u. Bi. Das natürlich vorkommende Arsenplatin, der Sperrylith, stimmt in jeder Beziehung mit den hier untersuchten künstlichen Krystallen überein.

Die Schmelzung von überschüssigem Antimon mit Platin im Koksofen ergab einen König, der beim Lösen mit weinsäurehaltiger Salpeters. dunkelgraue, harte, zum teil mehrere Millimeter grofse Krystalle der Zus. $PtSb_2$ hinterliefs, welche Kombination von Würfel u. Oktaëder, letzteren vorwaltend, zeigten. Analog erhielt man aus Wismut u. Platin dunkelgraue Blättchen von $PtBi_2$, aus Antimon u. Palladium krystallinische Körperchen der annähernden Zus. $PdSb_2$, aus Wismut u. Palladium büschelförmig zusammengewachsene Nadeln $PdBi_2$.

Beim Auskrystallisieren von Gold aus Wismut blieb nach Lsg. des überschüssigen Wismuts ein gelbgraues Krystallpulver. Gröfsere Krystalle konnten auf keine Weise erhalten werden. Die Zus. ist mit Berücksichtigung eines geringen Silbergehaltes Au_2Bi. Antimon u. Gold ergaben zusammengeschmolzen krystallinische Körperchen mit nicht bestimmbaren Formen der wahrscheinlichen Zus. Au_2Sb.

Anhangsweise berichtet Vf., anknüpfend an Beobachtungen von Behrens, über die mkr. Struktur unreinen Silbers, die er in seinem Werke: „Das mikroskopische Gefüge der Metalle u. Legierungen", niedergelegt hat, über ähnliche Erscheinungen, welche sich sehr schön an unreinem Golde beobachten lassen, u. die höchst instruktiv für die Erkenntnis des Einflusses sind, welchen die Abscheidung gewisser Verbb. in den Metallen auf die Struktur derselben ausübt. — Die Abhandlung enthält 34, den Text erläuternde Figuren. (Z. Anorg. Chem. **9**. 31—77. 25/5. [13/2.].) Meyer.

Normann Lockyer, *Über die Spektralanalyse der aus verschiedenen Mineralien entwickelten Gase.* Vf. hat die durch Erhitzen von 18 Mineralien im Vakuum erhaltenen Gase eingehend untersucht. Das unter diesen Mineralien befindliche *Uraninit* ergab ein Gas, in welchem schon 1869 vom Vf. das Helium durch die charakteristische gelbe Linie nachgewiesen wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1103—4. [20/5.*].) Hesse.

Otto Helm, *Über Gedanit, Succinit und eine Abart des letzteren, den sogen. mürben Bernstein.* Das vom Vf. vor Jahren als Gedanit beschriebene, bernsteinsäurefreie, fossile, an der Ostsee vorkommende Harz soll nach einer Unters. von Aweng doch Bernsteins. enthalten. Vf. ist überzeugt, dafs Aweng an Stelle von Gedanit den sogen. „mürben Bernstein", eine weichere, bernsteinsäurehaltige Abart des Succinits, untersucht hat, welche von dem Gedanit, der von den Händlern auch mürber Bernstein genannt wird, schwer zu unterscheiden ist. Die Eigenschaften der

drei fossilen Harze, Succinit, mürber Bernstein, Gedanit werden verglichen. Succ... F. 287—300°, mürber Succinit, F. 280—287°, Gedanit, F. 260—270°. Die Löslich... des mürben Bernsteins in A., Ä., Chlf., Bzl., CS_2, Leinöl u. Terpentinöl steht zwisch... den zwei anderen Sorten. Gedanit l. sich in sd. Olivenöl unter vorhergehendem ... blähen fast ganz auf, die beiden Succinite werden wenig angegriffen. Gedanit dü... von einer anderen Stammpflanze erzeugt worden sein. (Arch. der Pharm. 233. ... bis 199. 20/5. [2/4.] Danzig.) V. SODEN.

Analytische Chemie.

J. Barker Smith, *Thermometrische Analyse.* Man kann den *Harnstoff im Ha...* durch die Erwärmung bestimmen, die beim Vermischen des Harns mit Natrium... hypochloritlsg. eintritt. Vermischt man 5 ccm des „chlorinatet soda" der englisch... Pharmakopöe mit 1 ccm Harn, so entspricht jedem Grad Fahrenheit Temperatur... erhöhung ein Gehalt von 0,2% Harnstoff im Harn. Auch Eiweifs in der Milch, ... Blut etc. kann aus der Temperaturerhöhung bestimmt werden, die beim Vermisch... von 1 ccm der Lsg. mit 5 ccm Natriumhypochlorit eintritt. Jedem Grad Fahren... entsprechen 0,6% Eiweifs. Vermischt man 5 ccm W. mit 5 ccm eines A., so t... wenn absol. A. angewendet wurde, eine Erhöhung um $10^1/_2°$ F. ein, u. wenn „p... spirit" benutzt wurde, eine Erhöhung von $7^1/_2°$ F. (Chem. News **17**. 259—60. 31/... BODLÄNDER.

M. Mansfeld, *Bemerkungen zur viskosimetrischen Butteruntersuchung n... Killing.* Zunächst ist KILLING's App. (**95**. I. 303. 665) verschiedener Verbesserun... fähig. Statt nach jedem Vers. das W. oben ausgiefsen zu müssen, ist es praktisch... unten seitlich ein gebogenes Glasrohr anzubringen, das durch Schlauch u. Heber... mit einem Gefäfs verbunden ist, in dem das W. vorgewärmt wird. Durch Heben ... Senken läfst sich der App. automatisch füllen u. entleeren. Anstatt des Glashahn... bewirkt man die Regulierung und Einstellung auf die Marke leichter durch ein... Schraubenquetschhahn. Das äufsere Thermometer ist entbehrlich. — An Schnell... keit der Ausführung kann das Viskosimeter mit dem Butterrefraktometer nicht ko... kurrieren. Es leistet weniger, nicht mehr, wie KILLING behauptet, als die REICHER... MEISSL'sche Methode. Die Auslaufzeit betrug bei 40° C.:

für reines Butterfett	104 u. 108 Sekunden
„ reine Oleomargarine	200 Sekunden
„ reines Cottonöl	120 „
„ „ Sesamöl	122 „
„ Gemisch aus 52% Butter u. 48% fremder Fette	110 „

Für exakte Unterss. leistet also MEISSL's Verf. für die Vorprüfung das Butter... refraktometer weit mehr. (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. **9**. 135—36. Wien.) HEFELM...

Robert Schiff, *Darstellung der Thioessigsäure, deren Bedeutung für gerichtlich-chemische Untersuchungen.* Die vom Vf. in die analytische Chemie eingeführt... Thioessigs. (**95**. I. 358) wird in beliebiger Menge bequem folgendermafsen dargestellt... In einem mit absteigendem Kühler u. Thermometer versehenen Zweiliterkolben werden... 300 g gepulvertes Phosphorpentasulfid mit 150 g nicht zu kleinen Glasscherben u... 300 g Eg. gemischt und auf dem Drahtnetze mit leuchtender Flamme angewärmt... Man destilliert ab, bis die Temperatur auf etwa 103° gestiegen ist, und rektifiziert... das Destillat, indem man das zwischen 92 u. 97° Übergehende als reine Thioessig... auffängt. Man erhält 97—100 g davon. Das Reagens wird entweder in 6%iger wss... Lsg. oder als Salz in 30%iger, schwach ammoniakalischer Lsg. angewandt. Vf. ... glaubt, dafs die Thioacetatmethode bei gerichtlich-chemischen Analysen für den qual...

tativen und quantitativen Nachweis des Arsens von Bedeutung werden wird, da eine salzsaure Lsg. von arseniger oder von Arsens. nach eine Minute langem Kochen mit Thioacetat beim Erkalten quantitativ gefällt wird, u. die rektifizierte Thioessigs. stets absolut arsenfrei ist, selbst wenn man absichtlich dem angewandten Schwefelphosphor bedeutende Mengen Arsen zugesetzt hatte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1204—6. 27/5. [14/5.] Pisa.) MEYER.

N. Tarugi, *Verhalten der Thioessigsäure gegen Salzlösungen.* Läfst man Thioessigs. auf das Chlorid oder Nitrat des Quecksilbers wirken, so erhält man das Chlorosulfid oder das Nitratsulfid des Metalls, nie aber dessen Thioacetat. Das *Quecksilberthioacetat*, $(H_3C.COS)_2Hg$, entsteht bei vorsichtigem Zusatz von Thioessigs. zu einer kalten alkoh. Quecksilberacetatlsg. und bildet schöne Krystalle aus Chlf.-Lg., welche rein beständig sind, l. in Chlf., Bzl., wl. in A. und CS_2 sind, von sd. W. und kalter verd. HCl nicht verändert, von h. HCl in das Chlorosulfid verwandelt werden. Konz. HNO_3 verwandelt analog das Thioacetat in das Nitratsulfid, $2HgS.(NO_3)_2Hg$, verd. h. H_2SO_4 in das Sulfatsulfid, $3HgS.HgSO_4$, Ammoniumsulfid in Quecksilbersulfid, ebenso KOH. NH_3 wirkt auf das Quecksilberthioacetat unter Bildung eines roten Pulvers, dem die Formel $Hg_2SH_2N.C_2H_3O_2$ zukommt, durch Zinnchlorür wird das Thioacetat zu metallischem Quecksilber reduziert. Bei der Einw. von Thioessigs. auf eine h. alkoh. Quecksilberacetatlsg. entsteht neben dem obigen Thioacetat eine in Chlf. unl. Verb., welche sich als *basisches Quecksilberthioacetat*, $(CH_3.COS)_2Hg.HgO$, erweist. — In kalten, neutralen Kupfersalzlsgg. bringt Thioessigs. einen schmutzig grünen Nd. hervor, welcher aus Kupfersulfid und einer Verb. von Kupfer mit Thioessigs. besteht. Aus dem Filtrat hiervon scheiden sich langsam rote Flocken von *Kupferthioacetat*, $(CH_3COS)_2Cu$, ab, welche unl. in A., Chlf. und Bzl. sind, von sd. A. und von h. HCl und H_2SO_4 in Kupfersulfid verwandelt, von HNO_3 gelöst werden. NH_3, Soda und Schwefelammonium verwandelt das Thioacetat in Sulfid. Aus heifsen u. aus sauren Kupfersalzlsgg. wird alles Kupfer durch Thioessigs. als Sulfid niedergeschlagen. — Alle Kadmiumsalze werden in der Kälte durch Thioessigs. als *Kadmiumthioacetat*, weifses, amorphes Pulver, veränderlich durch Licht, in der Wärme als Kadmiumsulfid gefällt. — Silbersalze geben in der Kälte mit Thioessigs. eine sehr veränderliche, schmutzig rote Färbung, welche wahrscheinlich das Thioacetat enthält, in der Wärme dagegen Silbersulfid. — Bleisalze geben in neutraler Lsg. mit Thioessigs. einen Nd., welcher aus Bleisulfid und *Bleithioacetat* besteht; letzteres krystallisiert aus sd. W., ist unl. in A., Chlf. und Bzl., wird von verd. h. u. von konz. k. HNO_3 in das Sulfat, von NH_3, Soda u. Schwefelammonium in das Sulfid verwandelt. Sehr verd. Bleichloridlsg. giebt mit Thioessigs. einen Nd. des Chlorosulfids $PbCl_2.3PbS$. (Gaz. chim. ital. **25**. 341—52. 4/6. [18/4.] Pisa. Chem.-pharm. Univ.-Instit.) FROMM.

J. Oser, *Über Elementaranalyse auf elektrothermischem Wege.* Das Kupferoxyd im Verbrennungsrohr wird durch Platindrähte von 1 mm Dicke erwärmt, welche durch einen durch Silberdrähte zugeführten elektrischen Strom erhitzt werden. Zur Regulierung der Geschwindigkeit der Verbrennung wird das Verbrennungsrohr aufsen durch eine Doppelspirale von Platindraht umgeben, die an einem beliebigen, über dem Schiffchen mit der Substanz befindlichen Punkte erhitzt werden kann und dort die Substanz zur Zers. bringt. Vorteile des Verf. sind die Vermeidung der Hitze, der Luftverschlechterung und der Deformierung der Verbrennungsröhren, die bei der Erhitzung durch Gas eintreten. (Verh. d. Vers. deutsch Ntf. u. Ärtze **1894**. 98. [24/9.*] Wien.) BODLÄNDER.

Karl Engels, *Vorläufige Mitteilung.* Vf. teilt aus Anlafs einiger von JANNASCH in Aussicht gestellter Verss. (**95**. I. 1042) mit, dafs ihm eine *elektrolytische Bestimmung des Mangans* unter Benutzung von Wasserstoffsuperoxyd u. einer organischen

Substanz gelungen sei, über die nähere Angaben folgen sollen. (Z. Anorg. Ch. **9**. 78. 25/5. [25/4.] Aachen. Elektrochem. Lab.) MEYER.

O. Mohr, *Über Schwefelbestimmung im Harn.* Vf. empfiehlt und belegt durch Beispiele folgende Methode zur Bestimmung des Schwefels im Harn. 10 ccm Harn werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingedampft und nach dem Erkalten mit 10—15 ccm reiner, rauchender Salpeters. versetzt. Nach einiger Zeit wird die Salpeters. auf dem Wasserbade abgedampft, der Rückstand mehrere Male mit konz. Salzs. abgedampft, gelöst, filtriert. In diesem Filtrate wird die Schwefels. als Bariumsulfat bestimmt. (Ztschr. Physiol. Chem. **20**. 556—61. 29/5. [13/4.] Breslau. Tierchem. Inst.) SIEGFRIED.

P. N. Raikow, *Methode zum Nachweis von Chlor, Brom u. Jod in organischen Verbindungen.* Man bringt in ein Reagensglas $^1/_2$ ccm konz. halogenfreie Schwefels., setzt ein Stückchen festes Silbernitrat hinzu und erwärmt gelinde. Das Silbernitrat löst sich dann leicht, ohne daſs Stickstoffoxyde entweichen. Dieses Gemisch zersetzt organische Verbb. beim Erwärmen energisch. Bei Ggw. von Halogenen scheiden sich dieselben in Form der Silberhaloide ab, welche sich bei höherem Erhitzen unter Halogenabgabe zersetzen. Im allgemeinen geben die aliphatischen Verbb. leichter ihr Halogen ab, als die aromatischen (z. B. Propylchlorid und Monochlorbenzol). In der aromatischen Reihe selbst wiederum sind natürlich die am Benzolkern halogenisierten Verbb. schwerer zerstörbar, als die in der Seitenkette halogenisierten (z. B. Monochlortoluol und Benzylchlorid. (Chem.-Ztg. **19**. 902—3. 15/5. Sofia. Chem. Lab. d. Hochschule.) MEYER.

H. Causse, *Bestimmung des Stickstoffes nach dem Kjeldahl'schen Verfahren (bei Abwesenheit von Nitraten).* Bei dem Verf. von KJELDAHL, besonders in der von den amerikanischen Chemikern festgestellten Modifikation, fallen die Resultate sehr verschieden, je nachdem die Substanzen reicher oder ärmer an N_2 sind, niedriger oder höher aus. Wie Verss., die Vf. anstellte, beweisen, ist auf das Ergebnis nicht allein die Zeit des Erhitzens mit konz. H_2SO_4 und HgO, sondern auch die Menge des letzteren von Einfluſs. Hieran wird nichts geändert, wenn das Hg aus der Fl. vor der Dest. durch Alkalisulfid entfernt wird.

Vf. empfiehlt, die Bestimmung folgendermaſsen auszuführen. Ein Rundkolben von 125 ccm Inhalt mit engem und langem Halse wird mit ca. 0,3 g der N-haltigen Substanz (bei N-ärmeren Substanzen mit 0,5—0,8 g), darauf mit 0,3 g $CuSO_4$ (krystallisiert) und 20 ccm reiner 66 grād. Schwefels beschickt. Der Kolben ist mit einem 2 Röhren tragenden Tubus verbunden; die eine unter einem Winkel von 45° gekrümmte Röhre wirkt als Kühler. Zugleich soll diese (etwas unverständlich geschilderte) Vorrichtung einen Verlust durch Spritzen bei der Digestion vermeiden, dann aber auch mit einem Absorptionsgefäſse verbunden werden, um entweichendes SO_2 aufzufangen. Man erhitzt langsam einige Minuten, regelt dann die Flamme, um ein ruhiges Kochen zu erzielen. Sobald die Fl. farblos geworden ist, was in 3—$3^1/_4$ Stunden der Fall ist, läſst man abkühlen u. füllt die Fl. quantitativ in den einen Liter fassenden Destillationskolben unter vorsichtigem Ausspülen des Digestionsgefäſses mit dest. W. um. Der Kolben ist mit einem zweifach durchbohrten Kautschukstopfen versehen, durch dessen eine Öffnung das den Kühler verbindende Rohr geht, welches spiralförmig nach oben aufgerollt ist, um ein Überspritzen des Alkalis beim Dest. zu verhindern. Die zweite Durchbohrung ist mit einer Trichterröhre versehen, durch die man zuerst Lackmuslsg., dann Natronlauge (1:3) bis zur Blaufärbung der Fl. in den Destillationskolben einführt. Das Ende des Kühlers taucht in eine Vorlage mit 10 ccm N.-Schwefels. Es werden dann 100—125 ccm Fl. abdestilliert und im Dest. wird durch Titrieren das Ammoniak bestimmt. (Bull. Soc. Chim. Paris. [3.] **13**. 636 bis 642; J. Pharm. Chim. [6.] **1**. 543—49. 1/6.) PROSKAUER.

Bernard Dyer, *Kjeldahl's Methode zur Bestimmung des Stickstoffs.* Es wurde die Anwendbarkeit der KJELDAHL'schen Methode für verschiedene Körperklassen geprüft. Die GUNNING'sche Modifikation, bei welcher mit 20 ccm Schwefelsäure 10 g Kaliumsulfat u. einem Tropfen Quecksilber erhitzt wird, giebt genaue Resultate bei Harns., Asparagin, Caffeïn, Indigotin, Morphin, Chinin, Strychnin, Anilin, Atropin, Diphenylamin, Naphtylamin, Acetanilid, Saccharin, Sulfamidobenzoësäure, Pyridin, Benzidin, Aldehydammoniak und Nitrosodimethylanilin. Die JODLBAUER'sche Modifikation, bei welcher Phenol oder Salicyls. in der Schwefels., die zur Aufschliefsung dient, gelöst u. Zinkstaub zugefügt wird, giebt gute Resultate bei den Nitraten von Kalium, Ammonium und Harnstoff, bei Nitrobenzol, Nitronaphtalin, Nitranilin, Dinitrobenzol, Trinitrophenol und p-Bromchlornitrophenolkalium. Bei Anwendung von Zink allein als Reduktionsmittel erhält man zu niedrige Zahlen. Bei Azobenzol und Amidoazobenzol erhält man nach der GUNNING'schen Methode zu kleine Zahlen, nach der JODLBAUER'schen Methode gute Zahlen. Hydroxylamin giebt auch nach JODLBAUER nur dann richtige Zahlen, wenn auch noch Zucker zugesetzt wird; dasselbe gilt für Acetaldoxim, während Naphtochinonoxim schon nach der GUNNING'schen Methode richtige Resultate giebt. Cyankalium, Äthylcyanid u. Ferrocyankalium liefern nach GUNNING's Methode gute Zahlen, Ferrocyankalium nur nach vorgängiger Reduktion durch Thiosulfat; Nitroprussidnatrium giebt nach keiner Modifikation den gesamten Stickstoff ab. Auch bei Phenylhydrazin und Glucosazon konnten keine richtigen Werte erhalten werden, wohl aber mit Hydrazobenzol, welches sich beim Lösen in der S. in Benzidin verwandelt. (Chem. News **71**. 277—78. 7/6.; London Chem. Soc. [16/5.*].) BODLÄNDER.

C. Glücksmann, *Über die Methode der Blausäurebestimmung in den offizinellen Wässern.* (Forts. zu **95**. I. 134.) VIELHABER zerlegt das Benzaldehydcyanhydrin in Bittermandel- und Kirschlorbeerwasser mit Magnesiahydrat und titriert dann die frei gemachte Blaus. mit Silbernitrat nach der MOHR'schen Methode unter Anwendung von Kaliumchromat als Indikator. Vf. stellt nun fest, dafs das Magnesiumhydroxyd **allein** das Benzaldehydcyanhydrin nur sehr unvollständig oder doch äufserst langsam zerlegt, dafs vielmehr die Rk. bei Ggw. von Silbersalz folgendermafsen verläuft: Das Magnesiumhydroxyd sättigt zunächst die freie Blaus. ab. Das entstandene Magnesiumcyanid setzt sich mit dem Silbernitrat um und bildet das ll. Doppelsalz $Mg(CN)_2 + 2AgCN$, aus welchem auf weiteren Zusatz von Silbernitrat alles Cyan als AgCN ausfällt. Nunmehr wirkt das Magnesiumhydroxyd **im Verein mit dem gefällten Silbercyanid** auf das Benzaldehydcyanhydrin zerlegend ein, wiederum unter Bildung des Doppelsalzes:

$$2AgCN + Mg(OH)_2 + 2C_7H_6O.CNH = [Mg(CN)_2 + 2AgCN] + 2C_7H_6O + 2H_2O.$$

Es ist also nicht das Magnesiumhydroxyd als solches, welches bei der VIELHABER'schen Methode die Zerlegung des Cyanhydrates bewirkt; die Spaltung geht vielmehr nur bei Ggw. von Silbercyanid infolge der Tendenz zur Bildung des obigen Doppelsalzes schnell von statten. Vf. bespricht weiterhin die Ausführungsdetails der Methode. (Pharm. Post **28**. 209—13. 28/4.) MEYER.

J. E. Clennell, *Über die Bestimmung des Cyans in unreinen Lösungen, namentlich in solchen, welche Zink enthalten.* Durch Zusatz von Kalk zu trüben Cyanidlsgg. kann man dieselben klären und dadurch für die Titration mit Silbernitrat geeignet machen. Diese Methode ist aber bei Ggw. von Zinkkaliumcyanid, $ZnK_2(CN)_4$, nicht anwendbar, weil durch den Kalk ein wechselnder Teil des Doppelcyanids zerlegt wird:

$$K_2Zn(CN)_4 + Ca(OH)_2 = Zn(OH)_2 + 2KCN + Ca(CN)_2.$$

Es gelingt nicht, den gesamten Cyangehalt festzustellen, weil Trübung durch $Zn(CN)_2$ auf Zusatz von Silbernitrat erfolgt, ehe alles Cyan in Silberdoppelcyanid übergeführt ist. Bei der Titration des Cyans mit Jod müssen kaustische Alkalien oder Alkalicarbonate neutralisiert oder in Dicarbonate übergeführt sein. Dies erfolgt, indem man einen Teil der Lsgg. mit Silbernitrat bis zur beginnenden Trübung versetzt, dann mit Phenolphtaleïn und $^1/_{10}$-Normalsalzsäure titriert und die hierbei ermittelte Säuremenge zu einem anderen gleichen Teil der zu untersuchenden Cyanidlsg. zufügt. Es erfolgt bei der Titration die Rk.:

$$KCN + J_2 = KJ + JCN.$$

Ist aber Zinkdoppelcyanid zugegen, so erfolgt die Bildung eines Nd. von Zinkcyanid, das durch die Zers. des Zinkkaliumcyanids entsteht:

$$K_2Zn(CN)_4 + 2J_2 = 2KJ + 2JCN + Zn(CN)_2.$$

Der Moment, in welchem die Zers. des Zinkkaliumcyanids beginnt, oder in welchem sie beendet ist, läfst sich nicht sicher feststellen, so dafs die Titration mit Jod nur bei Abwesenheit von Zinkkaliumcyanid möglich ist. Am besten ist es, das Zinkkaliumcyanid durch Schwefelalkali zu zersetzen, den Überschufs an Schwefelalkali durch Behandlung mit unl. Bleiverbb. (Oxyd oder Carbonat) zu entfernen und das Filtrat wie gewöhnlich mit Silbernitrat zu titrieren. Man mufs nach Fällung der Schwefelmetalle von denselben filtrieren, weil sonst das Bleioxyd mit den Schwefelmetallen reagiert. (Chem. News **71**. 274—76. 7/6. Johannesburg, Südafrika.) Bodl.

L. L. De Koninck, *Volumetrische Bestimmung von Chloroplatinaten: Bestimmung von Kalium, Ammoniak, Stickstoff und Platin.* Die Best. des Gesamtchlorgehaltes in Kalium- oder Ammoniumplatinchlorid ermöglicht die genaueste Best. von Kalium, Ammoniak und Platin. Da jedoch die wss. Lsg. des Platindoppelsalzes durch Silber bekanntlich nicht vollständig gefällt wird, mufs das Platin zunächst eliminiert werden. Von allen geprüften Reduktionsmitteln haben sich für diesen Zweck die Formiate am besten bewährt. Man sammelt das in üblicher Weise gewonnene Chloroplatinat auf dem Filter, wäscht es mit A. aus, löst es dann in sd. W. u. versetzt die Lsg. mit Calciumformiat, welches sich leicht reinigen läfst. Man erwärmt dann einige Zeit, bis das Platin vollkommen abgeschieden ist:

$$K_2PtCl_6 + Ca(COOH)_2 = 2KCl + CaCl_2 + 2HCl + 2CO_2.$$

Die Lsg. wird mit Calciumcarbonat neutralisiert, vom Platin abfiltriert und der Chlorgehalt mittels titrierter Silberlsg. und Kaliumchromat ermittelt. Die Methode giebt sehr genaue Resultate. (Chem.-Ztg. **19**. 901—2. 15/5. Lüttich. Anal. Labor. d. Univ.) Meyer.

F. Bloch, *Die Bestimmung der Kalksalze mittels Seifenlösung.* Vf. prüfte die von J. Wolf (**92**. I. 650) angegebene Methode während einer Campagne u. empfiehlt dieselbe als ein wertvolles Mittel zur Kontrolle des Betriebes, besonders der Saturationen. Der Titer der Seifenlsg. wird auf 0,002 g CaO gestellt, um nicht durch Anwendung zu grofser Mengen Seifenlsg. die Genauigkeit der Titration zu beeinflussen. Als wertvolles Kriterium für den Effekt der Saturationen empfiehlt es sich, auf das Verhältnis von Gesamt-CaO zu 100 Zucker zu achten, da bei dem wechselnden Zuckergehalt der Säfte aus der Gesamtalkalinität und dem Gesamt-CaO allein keine völlig richtigen Schlüsse auf den Gang der Arbeit gezogen werden können. (Böhm. Zeitschr. f. Zuck.-Ind. **19**. 435—37. Radotin.) Schmitz-Dumont.

Leopoldo Giacomelli, *Methode zur Trennung des Chroms vom Eisen in der quantitativen Analyse.* Um kleine Mengen von Chrom neben viel Eisen nachzuweisen, versetzt Vf. die mit NH_3 gefällten Ndd. von Eisen, Chrom und Aluminiumhydroxyd nach dem Waschen und Trocknen mit sehr wenig HNO_3 und einigen Krystallen von

chlorsaurem Kali, erwärmt, löst in W., fällt Eisen und Thonerde mit Ammoniak, filtriert und unters. das Filtrat nach dem Ansäuern mit Essigs. mittels Bleiacetat auf die Ggw. von Chroms. (L'Orosi **18**. 48—49. Febr.) FROMM.

Emilio Carlinfanti, *Die Reaktion von Baudouin zur Untersuchung auf Sesamöl im Olivenöl* (vgl. **92**. I. 459). Die Rotfärbung, welche einige unverfälschte Olivenöle mit der HCl-Zuckerrk. geben, verschwindet nach den Beobachtungen des Vfs., wenn man zu der gefärbten Schicht das dreifache Volum W. zusetzt. Waren die Olivenöle mit Sesamöl verfälscht, so bleibt die durch die BAUDOUIN'sche Rk. erzeugte Rotfärbung auch nach dem Zusatz von W. bestehen. (Sep. v. Vf.; Rivista d'Igiene e Sanita publica; L'Orosi **18**. 87—88. März. Istit. scientif. della Dir. di Sanità publica nel Regno.) FROMM.

R. Seifert, *Zur Wertbestimmung der Saccharinsorten*. Vf. bemängelt es, dafs man im Handel noch immer den Wert eines Saccharins nach der Süfskraft bemifst, anstatt nach dem Gehalt an Sulfinid. Man unterscheidet Saccharine von 270facher, 300facher, 450facher und 500facher Süfskraft, wobei die Süfskraft des Rohrzuckers gleich 1 gesetzt wird. Begreiflich hat eine solche Bezeichnungsweise nur einen subjektiven Wert. Bisher nahm man nun für ein reines Sulfinid eine Süfskraft von rund 500 an. Unter dieser Marke verkaufte die eine Fabrik nahezu 100%ig., die andere 92%ig. Saccharin; eine dritte Fabrik endlich bezeichnete ihr 98,5%ig. Saccharin als 550 mal so süfs als Zucker. Unter Hinweis auf die Unterss. HEFELMANN's (**94**. I. 658; **95**. I. 968) plädiert Vf. für eine Bezeichnung der Saccharine nach ihrem wahren Sulfinidgehalt. (Pharm. Centr.-H. **36**. 321—23.) HEFELMANN.

Fr. Elsner, *Über die Analyse der Ungarsüfsweine*. Im ersten Teile der Arbeit werden die allgemein anerkannten Methoden zur Analyse der ungarischen Süfsweine beschrieben, im zweiten Teile geht Vf. auf die Beurteilung derselben ein. In neuester Zeit ist diese Frage besonders wichtig geworden, da für die ungarischen Medizinalweine seitens der Pharmakopöekommission bestimmte Grenzzahlen vorgesehen waren, die jedoch vom Bundesrate nach Gehör praktischer Sachverständiger nicht sanktioniert werden konnten. Bisher galt als Norm für Körper, d. h. zuckerfreies Extrakt eines ungarischen Ausbruchweines, ein Mindestgehalt von 4%. Diese von LIST aufgestellte Minimalzahl erhöhte die Pharmakopöekommission auf 4,5%. Mit Recht wendet Vf. gegen diese Forderung ein, dafs sich 1. dieser Extraktrest seitens der Produzenten nicht erzwingen läfst und thatsächlich in absolut reinen Weinen nicht vorhanden ist, dafs ferner 2. das Vorhandensein der geforderten Menge kein Beweis für die Reinheit des Weines ist, da sie sich auch auf andere Weise als durch Trauben erzielen läfst, dafs 3. bei Zuckerbestimmungen ein Versuchsfehler von 0,5% durchaus nichts Ungewöhnliches ist und zu Ungunsten des Weines ins Gewicht fallen kann, und dafs endlich 4. nur etwa 4% aller derzeit im Handel befindlichen Sorten gedachten Anforderungen genügen. Bei Aufstellung der Norm ist man von der Annahme ausgegangen, dafs, weil ein gewöhnlicher Landwein 1,5—2% Extrakt habe, ein Wein, der aus 3—4fach dickeren Mosten hervorgehe, auch 3—4 mal soviel zuckerfreies Extrakt besitzen müsse, dafs sich also in ihm die Extraktstoffe ebenso anhäufen müfsten, wie etwa die Salze. Diese Annahme ist irrig, da aufser Zucker noch andere Stoffe teils vergären, teils während u. nach der Vergärung ausgeschieden werden. Das Absetzen der Süfsweine dauert Jahre, und in einem Fafs von einigen tausend Litern Inhalt findet man oft fufshohe Ndd. Nicht ablehnend, sondern vielmehr fast unbedingt zustimmend verhält sich Vf. gegenüber den in der Novelle zum Arzneibuch vorgeschlagenen Normen betreffs des Alkohol-, Aschen- u. P_2O_5-Gehaltes der Ausbruchweine. Am Schlusse behandelt Vf. noch das Zuckern der Ungarweine. Gerade die edelsten Weine der Hegyalja sind durchweg gezuckert, und noch im vorigen Jahrzehnt wurden von den namhaftesten Gutachtern Weine mit 2—3%

Extraktrest für Medizinalweine erklärt. Ohne Rücksicht auf die in Ungarn von den dortigen Önochemikern gemachten Erfahrungen hat man von Deutschland aus neue Zahlen zu dekretieren vers. und reine Traubenweine gefordert. Leo Liebermann erklärt diese Forderungen auf Grund seiner Erfahrungen für unsinnig. Die meisten Weine zeigten kaum mehr als 2% Extraktrest; ein zweibuttiger Tokayer hatte 3,64%, ein dreibuttiger 3,30%, ein vierbuttiger 5% Extraktrest bei hohem P_2O_5-Gehalt. Tokayer Muskateller zeigte 4,48%, Tokayeressenz 7,5% Extraktrest; allein diese Weine kosten an Ort u. Stelle 8 und 12 fl. das Liter. Für die in Deutschland bewilligten Preise sind Weine mit so hohem Körper nicht zu verlangen, und es erscheint daher unbillig, wenn man sich hier gegen die seit Menschengedenken übliche und anerkannte Kellerbehandlung wendet u. den Zusatz weniger Prozente Zucker perhorresziert. (Ber. d. pharm. Ges. **1895**. 151—61; Pharm. Centr.-H. **36**. 324—29. [2/5.* Berlin.] Leipzig.) Hefelmann.

O. Linde, *Zur Prüfung der Fluidextrakte. III. Bestimmung des Hydrastins und Berberins in Extractum fluidum Hydrastis canadensis.* 1. Hydrastin. 10 g Fluidextrakt werden auf die Hälfte eingedampft, mit W. auf 10 ccm gebracht und mit 10 ccm PAe., 50 ccm Ä. u. 5 ccm NH_3-Fl. (10%ig) einige Minuten kräftig durchgeschüttelt. Von der geklärten Ätherschicht werden 50 ccm mit 10 ccm 5%iger HCl weiter durchgeschüttelt. Hierbei geht das anfänglich in den Ä. übergegangene Hydrastin als salzsaures Salz in wss. Lsg. Dieselbe wird, nach Abhebern des ersten Ä., nochmals mit 30 ccm Ä. ausgeschüttelt und von der überstehenden Ätherschicht getrennt. Die so behandelte salzsaure Hydrastinlsg. wird darauf mit 50 ccm reinem Ä. und 5 ccm NH_3-Fl. kräftig geschüttelt, wobei das Alkaloid sich wieder in dem Ä. als freie Base löst. 40 ccm dieser äth. Hydrastinlsg. werden bei gelinder Wärme verdunstet. Der Rückstand, mit 1,5 multipliziert, entspricht dem in 10 g Fluidextrakt enthaltenen Hydrastin. — 2. Berberin. 10 g Fluidextrakt werden mit 1 g verd. H_2SO_4 (1 + 5) und 5 g verd. HCl (12,5%) gemischt und 12 Stdn. in Eis stehen gelassen. Der ausgeschiedene Krystallbrei von Berberinsulfat wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit 50 ccm W., dem etwas HCl zugesetzt ist, gewaschen, bis zum konstanten Gewicht getrocknet u. gewogen. 10 Tle. des erhaltenen rohen Berberinsulfats entsprechen 90 Tln. reinen Sulfats oder 70 Tln. freier Base. (Pharm. Centr.-H. **36**. 349—54. 20/6. [Juni 1895]. Peitz.) v. Soden.

J. Laborde, *Bestimmung des Glycerins in gegorenen Flüssigkeiten.* 50 ccm Wein werden in einem 250 ccm fassenden, ca. 100 g Bleischrot (Nr. 4) enthaltenden Kolben fast bis zur Trockne (auf 1 ccm) eingedampft. Nach dem Erkalten des Kolbens fügt man 1—2 g (kohlensäurefreien) gelöschten Kalk als feines Pulver hinzu und verteilt den Inhalt durch Schütteln mit Hilfe des Schrotes zu einem gleichmäfsigen Brei, so dafs aber jedes Schrotkörnchen für sich in der Masse frei rollen kann. Die Extraktion des Glycerins geschieht nun mit 75 ccm einer Mischung gleicher Teile von A. u. Ä., mit welcher man den Inhalt unter rotierendem Schütteln des Kolbens digeriert, bis ein feinpulveriges Sediment entstanden ist. Man filtriert und wäscht 3—4-mal mit der A.-Ä.-Mischung. Um das extrahierte Glycerin in wss. Lsg. überzuführen, fügt man 10—15 Tropfen Schwefels. hinzu, verjagt den A. u. Ä. durch Dest., was man womöglich unter erneuertem Zusatz von W. wiederholt, vertreibt darauf auch das W. u. verkohlt das Glycerin bei erhöhter Temperatur mittels der darin zurückgebliebenen Schwefels. Die erhaltene Kohle wird gewogen. Vf. behauptet, dafs man mittels dieses Verf. sehr gleichmäfsige Resultate erzielen soll; es bleibt aber doch nach den bisherigen Erfahrungen bei dem mit A.-Ä. gewonnenen Glycerin zweifelhaft, ob das nach dem obigen Verf. erhaltene Glycerin in der That frei von anderen org. Stoffen ist. — Befindet sich in der zu untersuchenden Fl. 10—20 g Zucker im Liter, so fügt man zu der möglichst weit eingeengten Fl. 2 g mit wenig A. benetzten Kalk,

um einen konsistenteren Teig zu erlangen, agitiert mit den Schrotkörnern u. extrahiert in diesem Falle mit einer Mischung von 1,5 Vol. Ä. auf 1 Vol. A. Nach Vf. soll das so erzielte Glycerin zuckerfrei sein.

Das Verhältnis zwischen A. und Glycerin in französischen Rotweinen ist nach Vf. kein gleichmäfsiges, und es dürfte schwer sein, auf Grund desselben die Reinheit eines Weines festzustellen. (J. Pharm. [6.] 1. 568—70.) PROSKAUER.

W. Schmitz-Dumont, *Beiträge zur Untersuchung der Lederfette.* Es werden zunächst die bekannten Methoden zur Bestimmung von W., Asche, Mineralss., Nichtfett, unverseifbarem Fett, Oxyfettss., Cholesterin, Säure-, Jod-, Verseifungszahl, F. des Fettes u. der Fettss. besprochen. Aus diesem Abschnitt seien nur die kritischen Bemerkungen wiedergegeben. Zur Wasserbestimmung bei Degras und anderen wasserreichen Fettemulsionen eignet sich am besten das Verf. von FAHRION (91. I. 902), Erhitzen von 2—3 g Fett im Platintiegel durch Fächeln mit kleiner Flamme bis zu eintretendem Knistern; gegenüber den exakten Wasserbestimmungen wurden nach diesem Verfahren meist etwas zu niedrige Werte erhalten, indes ist die Differenz (etwa 0,1%) für den Zweck der Bestimmung unwesentlich. — Nähere Unters. der Aschenbestandteile ist nur dann nötig, wenn abnorm hoher Aschengehalt auf absichtlichen Zusatz von Salzen oder Seifen deutet. Tierische, pflanzliche und mineralische Fette enthalten im Maximum 0,1—0,2% Asche, Degras u. Moellon einige hundertstel Prozent, Weifsgerberdegras einige Prozent (etwa 3); nur das rohe Wollschweifsfett zeigt höhere Aschenmengen. — Bei Bestimmung von Mineralss. ist namentlich bei Degras vor der Titration auf Entfernung von wasserlöslichen Fettss. zu achten. — In dem Nichtfett, der in PAe. unl. Substanz, können sich, zumal bei Weifsgerberdegras, beträchtliche Mengen Seife finden; durch Schütteln des Ungelösten mit S. und PAe. oder Ä. isoliert man die Fettss. der Seife u. bestimmt aus ihrer Menge und ihrer Säurezahl die Seifenmenge. — Bei Bestimmung des Unverseifbaren in Wollfett wurde in Übereinstimmung mit den Angaben von v. KOCHENHAUSEN gefunden, dafs die unvollständige Verseifung bei gewöhnlichem Druck bald ein bestimmtes Maximum erreicht, welches durch wiederholte Verseifung nicht überschritten wird; Wollfette gaben 41,02 und 42,70% Unverseiftes, nach Wiederholung der Verseifung 40,69 und 42,01%. — Nach SIMAND (Gerber **1890.** 243) bleiben bei Abscheidung der Oxyfettss. (Degrasbildner) merkliche Mengen derselben in W. gel., bei den hier untersuchten Thranen und Degras stellten sich jedoch die gelösten Quantitäten als sehr gering und für den Zweck der Analyse belanglos heraus. — Zur Ermittelung von Cholesterin in dem Unverseiften nimmt man die Verseifung unter Druck in dem von HERBIG (**94.** I. 1014) beschriebenen Cu-Rohr oder in einem 100 ccm fassenden Glasfläschchen vor, dessen gut eingeschliffener Stopfen dicht in die Flasche eingebunden wird. Wird das nun unverseift gebliebene acetyliert und aus möglichst kleinen Mengen h. A. umkrystallisiert, so erhält man auch bei mehrmaligem Umkrystallisieren nur gelbliche, flockige, beim Trocknen zusammenbackende Substanzen, deren F. von 50 bis 86° schwankend gefunden wurde. Eine Umrechnung dieses Gemisches acetylierter Körper auf Cholesterin und eine quantitative Schätzung hieraus auf die in einem Fettgemisch vorhandene Menge Wollfett ist unzulässig, zumal da der wirkliche Gehalt der Wollfette an Cholesterin noch nicht ermittelt ist; aus einem Wollfett liefs sich etwa 2% reines Cholesterylacetat, $C_{27}H_{45}O_1C_2H_3$, F. 114°, gut in Nadeln krystallisiert, isolieren. — Trennung des Cholesterins als Acetat von gleichzeitig in Fettgemischen vorhandenen Mineralölen läfst sich durch A. nicht erreichen, da die Löslichkeit des Cholesterylacetats in k. A. = 1% (rund) zu wenig von der der Mineralöle verschieden ist. Letztere wurde bei drei Mineralölen (Lederölen) zu 1,7—2,4% gefunden. Liegen Gemische von Mineralölen u. Wollfett vor, so lassen sich geringe Mengen des letzteren

nur durch Acetylieren des Unverseifbaren und Bestimmung der Verseifungszahl der acetylierten Substanz entdecken. Wollfetthaltige Fettgemische sollen, in A. gel. und k. filtriert, mit NH_3 einen beträchtlichen Nd. geben, diese Rk. wurde indes auch bei notorisch reinen Degras und Thranen sowohl durch wss. als alkoh. NH_3 hervorgerufen. B. Weiss (Gerber **1894**. 123) will Cholesterin von Mineralöl trennen durch Verseifen des Fettes nach Kossel-Obermüller durch Na-Alkoholat in äther. Lg., Verdampfen zur Trockne und Extrahieren des Mineralöls durch PAe.; Cholesterin wird hierbei indes mit extrahiert. (Wird fortgesetzt.) (Dingl. Pol. J. **296**. 210—15.)
Schmitz-Dumont.

W. Schmitz-Dumont, *Beiträge zur Untersuchung der Lederfette.* (Fortsetzung.) Bei Bestimmung der Jodzahl in Degras und derartigen wasserreichen Fettemulsionen (bis 25% W.) ist es nicht nötig, das Fett erst von W. zu befreien, Parallelbestimmungen in dem wasserhaltigen und wasserfreien Degrasfett gaben im Maximum 0,5% J Differenz. Keinesfalls darf das W. durch Erhitzen entfernt werden, da hierdurch Polymerisation der ungesättigten Verbb. eintritt. — Bei Ermittelung der Verseifungszahl sind, wie R. Hefelmann (**95**. I. 1084) dies schon begründete, nur Kölbchen aus Jenaer Geräteglas verwendbar; wie Hefelmann, so erhielt auch Vf. bei Gebrauch weniger resistenter Gläser Differenzen bis zu acht Einheiten der Verseifungszahl. Ein Wassergehalt der Fette bis zu 30% beeinflufste die Richtigkeit des Resultates hier nicht. — Zur F.-Bestimmung der Fettss. von Thranen und Degras sind nur die von Oxyfettss. befreiten Fettss. zu verwenden, da die Oxyfettss. durch ihre wechselnden Mengen F. in unregelmäfsiger Weise störend beeinflussen. — Wird D. von fl. Fetten mittels des Pyknometers ermittelt, so entfernt man die beim Füllen in das Pyknometer gelangenden Luftblasen am schnellsten durch Einstellen des Pyknometers unter die Glocke einer Luftpumpe oder in einen Vakuumexsikkator.

Im zweiten Abschnitt sind tabellarisch die bei Unters. von in der Lederindustrie verwendeten Talgen, Knochenfett, Pferdefett, Pflanzenfett, Mineralfett und Thranen gewonnenen Resultate zusammengestellt u. besprochen. In einem sogen. „Freiberger Landtalg" fanden sich 10,32% Mineralöl. In den Thranen (21 St.) wurde aus dem Unverseifbaren durch Acetylieren thunlichst Cholesterin isoliert. Das Unverseifbare (0,26—2,87%) war in vielen Fällen hellgelb bis farblos, in Blättchen krystallisiert u. schmolz erst über 100°, so dafs hier vielleicht reines Cholesterin schon vorlag. (Schlufs folgt.) (Dingl. Pol. J. **296**. 233—39.)
Schmitz-Dumont.

Rob. Henriques, *Quantitative Trennung von Steinkohlenteer- und Petroleumkohlenwasserstoffen.* Die Lagg. von Kautschuk, die zur Fabrikation wasserdichter Stoffe Verwendung finden, werden jetzt mehr und mehr durch Mischen der teueren Steinkohlenteerkohlenwasserstoffe (Benzole) mit hohem Lösungsvermögen mit den billigeren Erdölkohlenwasserstoffen (Benzine) hergestellt. Zur Charakterisierung und Wertbestimmung solcher Prodd. hat Vf. ein Verf. zur quantitativen Trennung von „Benzolen" und „Benzinen" ausgearbeitet, welches auf der leichten Sulfurierbarkeit der ersteren beruht. In einen engen, hohen, mit Glasstopfen verschliefsbaren Mischzylinder von 25 ccm, der mindestens in 0,2 ccm geteilt ist, füllt man 5—7 ccm des zu analysierenden Gemisches, fügt das doppelte Volum von anhydridhaltiger Schwefelsäure (5% Anhydrid) zu und schüttelt einige Minuten. Man kann nach dem Absetzen das Volum der ungelösten Kohlenwasserstoffe direkt ablesen. (Chem.-Ztg. **19**. 958—59. 22/5.)
Meyer.

Technische Chemie.

A. u. L. Lumière, *Herstellung silberbelegter Spiegel auf kaltem Wege.* 100 ccm 10%ig. $AgNO_3$-Lg. werden tropfenweise mit Ammoniak bis zur Auflösung des ent-

stehenden Nd. versetzt und auf 1 l verdünnt. 2 Vol. dieser Lsg. werden mit 1 Vol. 10%ig. Formaldehydlsg. rasch vermischt u. auf die sorgfältigst gereinigte Glasplatte in einem Guſs ausgegossen; binnen 5—10 Min. scheidet sich dann das Ag im Gegensatz zu anderen Verff. hier vollständig als glänzende Schicht auf dem Glase ab. (Jahrb. f. Photographie u. Reproduktionstechnik 1895. 245—46. Lyon.) SCHMITZ-D.

H. C. Prinsen Geerligs, *Einfluſs der Glucose auf die Zuckerverluste.* In Rohrzuckermelassen ist stets weniger Zucker vorhanden, als der Löslichkeit desselben in W. entspricht. Trotzdem sind dieselben mit Zucker gesättigt. Dies ist um so auffallender, als in Rübenzuckermelassen umgekehrt mehr Zucker enthalten ist, als reines W. aufzulösen vermöchte, was bekanntlich seinen Grund hat in der gleichzeitigen Anwesenheit „melassebildender" Substanzen. Die Rohrzuckermelasse unterscheidet sich nun von der Zuckerrübenmelasse wesentlich durch ihren Glucosegehalt. Glucose allein übt, wie Vf. durch besondere Verss. feststellte, keine Wirkung auf die Löslichkeit von Rohrzucker aus, wohl aber bei gleichzeitiger Anwesenheit von Salzen. Die Löslichkeit des Rohrzuckers wird in diesem Falle herabgedrückt, und zwar um so mehr, je gröſser das Verhältnis Glucose : Salz ist, vorausgesetzt natürlich, daſs eine nicht allzu geringe Menge von beiden vorhanden ist. Sind dagegen verhältnismäſsig viel Salze anwesend, so wird die Löslichkeit des Zuckers sogar vermehrt. Eine groſse Reihe von Melasseanalysen zeigte, daſs die „melassehemmende" Wirkung besonders den organischen Salzen zukommt, welche beim Veraschen kohlensaures Alkali liefern; der geringste Zuckergehalt der Melasse fällt zusammen mit dem gröſsten Quotienten $\frac{\text{Glucose}}{\text{Alkalinität}}$. Vf. erklärt dieses eigentümliche Verhalten folgendermaſsen. Rohrzucker wie Glucose vermögen in Lsg. mit Salzen besonders von schwachen Säuren unter Bildung von ll. Saccharaten und Freiwerden von S. zu reagieren. Infolge hiervon ist in der Rübenzuckermelasse, welche höchstens geringe Mengen von Glucose enthält, mehr Zucker in Lsg., als seiner Löslichkeit in reinem W. entspricht. In der Rohrzuckermelasse ist es an erster Stelle die Glucose, als die mit stärkeren sauren Eigenschaften begabte, welche sich mit den vorhandenen Basen verbindet. Ist die Quantität dieser letzteren im Verhältnis zu der Glucose eine kleine, so werden sie nach dem Gesetz der Massenwirkung ziemlich vollständig von der Glucose verschluckt. Die entstandenen Glucosate erfordern zu ihrer Lsg. gewisse Mengen Wasser, welche nun keinen Zucker mehr zu lösen vermögen. Bei steigenden Mengen organischer Salze wird auch der Rohrzucker mehr und mehr sich der von der Glucose nicht mehr gesättigten Basen bemächtigen unter Bildung ll. Saccharate, und es wird schlieſslich trotz gleichzeitiger Anwesenheit von Glucose u. Salzen dasselbe statthaben wie in der Rübenzuckermelasse, nämlich, daſs sich mehr Zucker l., als in reinem W. Um seine Theorie auf die Probe zu stellen, bestimmte Vf. die präzipitierende Wirkung willkürlich hergestellter Gemenge von Glucose und verschiedenen Salzen auf gesättigte Zuckerauflösungen. Es bestätigte sich auch hier, daſs die stärkste Wirkung den leichter zersetzbaren organischen Salzen, wie Natrium-, Kalium-, Calciumacetat, apoglucinsaurem Natrium und Calcium, eine viel schwächere dagegen Mineralsalzen, wie NaCl oder Na_2SO_4, zukam. Die Resultate mit letzteren wurden jedoch ungenau, da gleichzeitig Invertierung des Rohrzuckers eintrat.

Letztere bisher nicht beobachtete Erscheinung hat Vf. eingehender untersucht. Er fand, daſs die neutral reagierenden Alkali- und Erdalkalisalze kräftiger Mineralss. bei Ggw. von Glucose, u. zwar mit Zunahme derselben in steigendem Maſse, Zucker zu invertieren vermögen, daſs diese Fähigkeit aber aufgehoben wird durch gleichzeitige Anwesenheit von Salzen organischer SS. Die Erklärung dieser Erscheinung folgt ungezwungen aus der vorher entwickelten Melassetheorie des Vfs. Die Glucose vermag in weit höherem Maſse als die Saccharose anorganische Salze

unter Bildung von Saccharaten zu zerlegen. Die freiwerdende Minerals. wirkt invertierend, erzeugt also neue Mengen Glucose, u. dasselbe Spiel setzt sich fort, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht wird.

Als praktische Folgerung für die Rohrzuckerindustrie ergiebt sich aus dem Vorhergehenden, dafs man bei der Verarbeitung des Saftes möglichst für die Fernhaltung oder Entfernung sowohl anorganischer wie organischer Salze zu sorgen hat. Erstere begünstigen die Invertierung, letztere, wenn sie im Verhältnis zur Glucose überhand nehmen, die Melassebildung. Das Hauptaugenmerk ist darauf zu richten, dafs bei der Defäkation nicht zu viel Kalk verbraucht und derselbe durch die Saturierung wieder gut entfernt wird. In der Praxis leistet auch die Carbonatation gute Dienste. Es wird hier der Zuckersaft zwar mit verhältnismäfsig viel Kalk längere Zeit bei niederer Temperatur in Berührung gelassen, und es geht ein grofser Teil desselben unter Zerstörung der Glucose als milchsaurer und saccharinsaurer Kalk in Lösung, doch wird einmal die absolute Menge des Nichtzuckers und damit der Melasse bedeutend verringert, und die geklärten Lagg. sind bedeutend heller und dünnflüssiger als bei Defäkation. Es werden dadurch gröfsere und weifsere Zuckerkrystalle erhalten, und dieselben brauchen nicht so stark gedeckt zu werden. Aus denselben Ursachen ist es auch oft zweckmäfsig, durch Behandeln mit schwefligsaurem Natron einen Teil der Kalksalze durch Natronsalze zu ersetzen, obwohl die Kalksalze bei Ggw. von Glucose eine stärker präzipitierende Wirkung auf den Rohrzucker ausüben. (Archief v. Sucherindustrie **1895**. Kagok. 11/1. Sep. v. Vf.) MUHLERT.

Maxime Cari-Mantrand, *Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff zur Trennung des Methylalkohols vom Äthylalkohol.* Der zum Denaturieren des Weinsprits verwendete Methylalkohol, sowie dessen Verunreinigungen (Methylacetat, Methylacetal, Aldehyd, Methylamin, Phenole, Aceton etc.) lassen sich auf folgendem Wege wieder entfernen. Der denaturierte Spiritus wird mit $^1/_4$ Vol. CCl_4 vermischt und das Gemisch mit einer konz. Salzlsg. mehrmals durchgeschüttelt. Die Verunreinigungen des Methylalkohols gehen dann in den Tetrachlorkohlenstoff, während Methylalkohol u. Aceton mit dem Äthylalkohol in die Salzlsg. übergehen. Die alkoh. Salzlsg. wird abgehoben und durch ein feuchtes Filter gegossen, verd. und dann auf der Kolonne fraktioniert. Fängt man dann alle unter 78° übergehenden Anteile besonders auf, so erhält man den Weingeist von da an als reines Destillat. Die Unterss. ergaben, dafs das Destillat, welches mit einem denaturierten Spiritus, der 3,5% Aceton, sowie die zur Denaturierung vorgeschriebene Menge Bzl., Malachitgrün und ätherische Öle enthielt, erhalten wurde, vollkommen frei von allen Verunreinigungen war. Der angewandte Tetrachlorkohlenstoff kann durch Behandlung mit konz. H_2SO_4 u. Waschen mit W. wieder zu einer neuen Operation gebrauchsfähig gemacht werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1063—64. [13/5.*].) HESSE.

Ad. Cluss, *Die praktischen Erfolge der Arbeitsweise ohne Säuerungsprozefs mit nach Effront in Flufssäure akklimatisierter Hefe.* Vf. berichtete im Vorjahre (**94**. II. 634) über Laboratoriumsverss., die es möglich erscheinen liefsen, vermittels einer neueren rationellen Art der Anwendung von Fluorverbb. ein Hefegut kontinuierlich ohne Säuerung zu führen. Dies neue Verf. hat nun auch die Probe in der grofsen Praxis bestanden u. sich vollkommen bewährt. Vf. studierte seine Anwendung zunächst in einer Maisbrennerei zu Villers, wo schon seit Monaten zu allseitiger Zufriedenheit nach dem neuen Verf. gearbeitet wurde. Weitere Verss. wurden vom Vf. in Gemeinschaft mit MAERCKER u. EFFRONT in der Brennerei zu Buir bei Düren angestellt. Als Aussaathefe diente eine nach EFFRONT akklimatisierte, untergärige Bierhefe. Es wurden pro Hefebottich 300 l süfser Maismaische vom Vormaischbottich genommen, mit H_2O verdünnt und rasch bis auf 21° R. abgekühlt. Dann wurde entsprechend HFl zugesetzt, durchgemischt, 80 l Hefe zugesetzt und während der ganzen 24 stdg.

Gärdauer die Temperatur auf 22—23° R. erhalten. Die Konzentration der Hefemaischen war sehr hoch (21—25° BALL.), da sehr dick gemaischt wurde. Nach 24 Stdn. zeigte die reife Hefe je nach der Stärke der Anstellung eine Vergärung auf 7,5—4,0°. Ein möglichst tiefer Vergärungsgrad erschien entschieden wünschenswert. Eine Säurezunahme in der Hefe fand nicht statt. Die dunkler und dickflüssiger als sonst aussehende Hefe hatte einen reinen Geruch. U. Mikr. zeigte sie merkwürdig veränderte, etwas gedrückte Formen von beträchtlich verminderter Vermehrungsfähigkeit. Die mit Flufssäurehefe angestellten Maischen verlangten wesentlich weniger Steigraum u. zeigten keine Neigung zur Schaumgärung. Als günstigste Anstelltemperatur erwies sich 19—20° R. Der Alkoholgehalt der vergorenen Maischen betrug durchschnittlich 12,00% (Vol.), die Ausbeute vom Maischraum 11,70%. Eine weitere Versuchsreihe mit nach EFFRONT akklimatisierter Brennereireinhefe, Rasse II, ergab gleich günstige Resultate.

Eine Reihe von vergleichenden Versuchen, die von der Brennerei aus eigener Initiative angestellt wurden, zwischen der Arbeit mit den akklimatisierten Hefen u. der in alter Weise unter Beibehaltung des Säuerungsprozesses geführten Heferasse II hält Vf. für nicht einwandsfrei und nicht geeignet, daraus irgend welche sichere Schlüsse zu ziehen. (Z. Spirit.-Ind. **18**. 166—67. 22/5.) HAEFCKE.

P. Wittelshöfer, *Milchsäure- oder Flufssäurehefe.* Vf. verteidigt die Methode des Säuerungsprozesses gegen die Ausführungen von AD. CLUSS. Er hält dieselbe in ihrer jetzigen Vollendung für keineswegs schwierig und unsicher im Erfolg. Das EFFRONT'sche Verf. verlangt weit mehr Vorsicht und Wahrung bestimmter Vorschriften zur Betriebssicherheit. Die Hefe mufs sich erst an das zugesetzte sehr vorsichtig zu behandelnde Antiseptikum gewöhnen, kann sich dann aber auch nur in einer mit HFl versetzten Maische gärkräftig entwickeln. Vf. sucht zahlenmäfsig nachzuweisen, dafs der Verlust an gärungsfähigem Material beim Säuerungsprozefs von CLUSS überschätzt wird und will auch nach der jetzt gebräuchlichen Methode thatsächlich mit Reinhefe arbeiten können. Maismaischen erfordern immer nur einen verhältnismäfsig geringen Steigraum. Vf. kommt zu dem Schlufs, dafs EFFRONT durch energische Verfolgung u. wissenschaftlichen Aufbau seiner Verss. zu sehr beachtenswerten Ergebnissen gekommen ist, dafs aber eine Überlegenheit gegenüber dem bisher üblichen Verf. in bezug auf Ausbeute, Einfachheit und Sicherheit nicht besteht. (Z. Spirit.-Ind. **18**. 181—82. 5/6. Berlin.) HAEFCKE.

P. Cazeneuve und **Hugounenq**, *Über die Zusammensetzung von Samosweinen, welche in der Fabrikation von Wermut gebraucht werden.* Echte Samosweine, über welche bis jetzt nur wenig Analysen bekannt sind, wurden von den Vff. untersucht. Dieselben enthielten:

	Wein von Limenos Badios I.	Wein von Limenos Badios II.	Wein von Pagondon	Wein von Neon Carlobasion
Alkohol	12,5°	13,5°	13°	15,2°
Trockensubstanz (100°)	285,5 g	148,4 g	242,9 g	245,8 g
Reduz. Zucker vor Inversion	209,55 g	123,4 g	211,85 g	217,87 g
Reduz. Zucker nach Inversion	209,55 g	136,61 g	211,85 g	217,87 g
Gesamtsäure, bezogen auf H_2SO_4	2,12 g	4,99 g	2,74 g	2,94 g
Weinstein	4,1 g	3,8 g	3,8 g	3,5 g
Aschen	2,36 g	3,2 g	2,72 g	2,62 g

Das zweite Muster von Limenos Badios war ein gegorener Wein, dem kein A. beigemischt worden war. Die drei anderen Proben waren frische, geschwefelte Wein-

moste, welche mit A. vermischt waren und noch nicht gegoren hatten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 601—2. [10/5.*].) Hesse.

L. Aubry, *Diasthrose, ein neues Universalmittel für den Bierbrauer in Frankreich.* Die vom Dr. Jeanty-Vergnant empfohlene Diasthrose ist nach den Unters. des Vfs. ein Gemisch von gesiebtem und zum Teil von Spelzen befreitem Malzmehl mit Kochsalz. Eine Wirkung, wie sie von dem Präparate versprochen wird, ist weder theoretisch vorauszusehen, noch in der Praxis beobachtet worden. (Z. ges. Brauw. **18**. 193—94. München. Wissensch. Station f. Brauerei.) Fromm.

E. Burcker, *Bestimmung der flüchtigen Säuren im Weine.* Die im Lehrbuch des Vfs., Traité des falsification p. 124, angegebene Methode wurde auf ihre Genauigkeit geprüft. Es wurde aufserdem bestimmt, wieviel S. des destillierten Prod. von den festen SS. oder sauren Salzen der Weine herrühren konnte, u. welche Maximalmenge an flüchtigen SS. aus einem reinen Wein erhalten werden konnte. Es wurde zunächst mit wss. Lsgg. von SS. und sauren Salzen, die in Weinen vorkommen können, gearbeitet, denen 10% A. zugesetzt worden war. 50 ccm der Lsgg. oder je 25 ccm von zwei Lsgg. gemischt, wurden mit Wasserdampf destilliert und der Säuregehalt von 200 ccm Destillat mittels $^1/_{10}$ Normal-NaOH bestimmt (Indikator: Phenolphtaleïn). Die gewonnenen Resultate waren folgende:

	Säuremenge in Lsgg. Gramm pro Liter	Säuremenge im Destillat
1. Lsg. Nr. 1 (Essigs.)	2,14	2,14
2. „ „ 2 (Bernsteins.)	2,18	0,03
3. „ „ 3 (Kaliumditartrat) . . .	4,8	—
4. „ „ 4 (Weins.)	1,0	—
5. „ „ 5 (NaCl)	1,0	—
6. „ „ 6 (Calciumacetat)	1,5	—
7. Gleiche Teile von 1 und 2	1,5	2,04
8. „ „ „ 3 „ 5	1,5	—
9. „ „ „ 2 „ 5	1,5	0,03
10. „ „ „ 4 „ 5	1,5	—
11. „ „ „ 2 „ 6	1,5	1,07
12. „ „ „ 3 „ 6	1,5	1,11
13. „ „ „ 4 „ 6	1,5	1,11

Hieraus folgt, dafs der Säuregehalt des Destillats nur von den flüchtigen SS., besonders Essigs., herrührt. — Vf. wandte diese Methode nun auf Weinproben an und verglich seine Resultate mit den Resultaten der Differenzbestimmungsmethode, d. h. es wurde nun zunächst der Gesamtsäuregehalt bestimmt und dann der des durch dreitägiges Abdampfen des Weines im Vakuum bei einer Temperatur von 17° erhaltenen Rückstandes. Aus den erhaltenen Resultaten schliefst Vf., dafs die Bestimmung der flüchtigen SS. des Weines durch Wasserdampfdestillation hinreichend genaue und mit der umständlicheren Differenzmethode vergleichbare Resultate giebt. — Der Maximalgehalt an flüchtigen SS. soll bei reinen französischen Weinen 0,70 g pro Liter nicht übersteigen (ausgedrückt in H_2SO_4). Für algerische und Tunisweine kann die Maximalgrenze 1,60 g sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1223 bis 1225. [4/6.*].) Hesse.

S. Aisinman, *Einwirkung der Mineralschmieröle auf Metalle.* Die von verschiedenen Eisenbahnverwaltungen normierte Höhe des zulässigen Säuregehaltes bei Mineralschmierölen — 0,1—0,3% auf SO_3 berechnet — ist rein empirisch aus den Unters. einer Reihe von raffinierten und unraffinierten Ölen gefunden. Eine wissen-

schaftliche Grundlage für eine solche Norm fehlt noch. Die schädlich wirkenden SS. sind org. Verbb. sauren Charakters, Petrol- oder Naphtenss. Vf. wollte die Angreifbarkeit verschiedener Metalle durch säurereiche Öle feststellen u. verwandte zu seinen Verss. ein an Naphtenss. sehr reiches sogenanntes „Seifenöl“ — 0,785% auf SO_3 berechnet. Er liefs dasselbe auf 50 mm × 50 mm grofse, einseitig polierte Platten von Fe, Pb, Cu, Tompak, Neusilber, Messing in geschlossenen Gefäfsen einwirken, und zwar zunächst während 65 Tage bei 20°, dann bei 50°, und endlich 21 Tage lang bei 100°. Im ersten Falle fand keinerlei Einw. statt. Bei 50° u. 100° wurden Fe, Cu u. Pb angegriffen, die übrigen nicht. (Z. Angew. Ch. **1895**. 313—15. 7/6.) HAEFCKE.

G. v. Georgievics und **E. Löwy**, *Über das Wesen des Färbeprozesses. — Verteilung von Methylenblau zwischen Wasser und mercerisierter Cellulose.* Vf. (G.) hatte kürzlich (**95**. I. 668) gezeigt, dafs die Färbungen von Indigkarmin auf Seide nach dem Gesetz „$\frac{\sqrt[x]{C\ \text{Flotte}}}{C\ \text{Faser}}$ = konstant“ vor sich gehe. Er dehnte jetzt in Gemeinschaft mit LÖWY die Unterss. aus auf die Färbungen von Methylenblau auf Baumwolle, und zwar im faserigen und im amorphen (gefällten) Zustande. Da die Cellulose durch das Auflösen in Kupferoxydammoniak und nachheriges Fällen mit S. teilweise in Hydrocellulose verwandelt wird und dadurch eine gröfsere Affinität erhält, wurde, um diesen Unterschied möglichst auszugleichen, sowohl das faserige, als das amorphe Material der Mercerisation unterworfen. Die Färbungen wurden bei 14—17° C. vorgenommen. Das Gesetz hat auch hier sowohl für amorphe Cellulose, als für Baumwolle Gültigkeit, x ist = 3. Ein Unterschied für die beiden Materialien findet sich nur in der Gröfse des Wertes $\frac{\sqrt[3]{C\ \text{Flotte}}}{C\ \text{Faser}}$. Derselbe ist für mercerisierte Baumwolle im Mittel = 0,350, für mercerisierte amorphe Cellulose = 0,250, d. h. bei dieser Temperatur nimmt die amorphe, gepulverte Cellulose mehr Farbstoff auf, als die Baumwolle. Dies widerspricht scheinbar dem früher von Vff. (**94**. II. 821) aufgestellten Satze, dafs faseriges Material mehr Farbstoff aufnimmt, als amorphes. Dies hat jedoch nur Gültigkeit für Färbungen, die bei 100° vorgenommen werden, bei niederer Temperatur absorbiert gepulvertes Material vermöge seiner verhältnismäfsig gröfseren Oberfläche mehr Farbstoff. Diese Erscheinungen sprechen wieder für die Auffassung des Färbeprozesses als „Adsorption“. Das allmähliche Sinken des Koeffizienten $\frac{Cs}{Cw}$ (**95**. I. 668) hat sein Analogon in der von SAUSSURE gemachten Beobachtung, dafs die Adsorption der Gase langsamer zunimmt, als der Druck. Auch der von JOULIN gefundene Satz, dafs bei der Adsorption von verschiedenen Gasen durch Kohle das Resultat durch die Reihenfolge ihrer Einw. nicht geändert wird, gilt für Färbungen mit verschiedenen Farbstoffen. (Stzgsber. Akad. Wiss. Wien **104**. II. April. 1—6. Sep. v. Vf.) MUHLERT.

Charles S. Boyer, *Genauigkeit der Färbeprobe.* Es wurde der relative Gehalt an Farbstoff in verschiedenen Sorten Blauholz durch Probefärben auf Garn festgestellt, und die Resultate wurden mit denjenigen verglichen, die nach den Methoden von SCHREINER (**90**. II. 616) und von TRIMBLE erhalten wurden. Die Methode von SCHREINER, bei welcher der Trockenrückstand vor u. nach Behandlung des Extraktes mit Hautpulver festgestellt und die Differenz als Farbstoff bestimmt wird, wurde durch Verss. mit reinem Hämateïn geprüft, wobei sich für reine Blauholzextrakte die Genauigkeit der Methode ergab. Das Probefärben giebt bei unverfälschten Extrakten von Blauholz Resultate, die mit den nach den quantitativen Methoden erhaltenen gut übereinstimmen. Gleiches gilt für Sumachextrakt. Das Probefärben

bietet noch den Vorteil, daſs man zuweilen aus dem Farbenton die Art der Beimengungen u. die Art der Bereitung der Extrakte erkennen kann. (J. Amer. Chem. Soc. **17**. 468—72. Juni. Camden N. J.) BODLÄNDER.

James H. Stebbins jr., *Notiz über die Identifizierung eines bestimmten roten Azofarbstoffes.* Der Vf. beschreibt die Methode, durch welche er die Natur eines roten Azofarbstoffes festgestellt hat. Die Rkk. schlossen Diazo- und Tetrazokörper aus. Das Molekulargewicht und die Anzahl der Sulfogruppen ergaben sich aus dem Bariumgehalt des durch Umsetzung mit Chlorbarium dargestellten Bariumsalzes. Zur Gewinnung desselben diente der umkrystallisierte Farbstoff, welcher ein Natriumsalz war. Durch Reduktion mit Zinnchlorür wurde der Farbstoff in Xylidin, welches in der sauren Lsg. blieb, und in Amido-β-naphtoldisulfosäure gespalten. (J. Soc. Chem. Ind. **14**. 347—49. 30/4. New-York. Section. [4/3.*].) BODLÄNDER.

A. Stiebel, *Über die Verwendbarkeit des Zinkstaubes zum Ausfällen von Edelmetallen aus photographischen Abfalllösungen.* Vf. prüfte das schon von LAINER angegebene Verf., Au, Ag u. Pt aus den Abfalllsg. durch Zn-Staub wiederzugewinnen, und fand, daſs bei Anwendung eines Überschusses des Reduktionsmittel (etwa 5-mal soviel als Edelmetall vorhanden) am besten in neutraler oder alk. Fl. die Edelmetalle schnell (binnen 10 Min.) u. vollständig gefällt wurden. Zn in Blech- oder Stangenform ist weit weniger wirksam. (Jahrb. f. Photographie und Reproduktionstechnik **1895**. 17—19.) SCHMITZ-DUMONT.

G. Bredig, *Die elektromotorische Skala der photographischen Entwickler.* BANCROFT und NEUMANN (**92**. II. 1059; **94**. II. 143) haben die elektrolytischen Oxydations- und Reduktionsmittel in eine absolute Spannungsreihe geordnet; in diese stellt Vf. nach seiner Berechnung des absoluten Potentials AgBr und AgCl ein, wonach sich dann folgende Reihe giebt:

	Absol. Potential				Absol. Potential		
$SnCl_2$ in KOH-Lsg.	+0,30	Volt.	Starke Reduktionsmittel	Ferrocyankalium	−0,60	Volt.	Starke Oxydationsmittel
Hydroxylamin in KOH-Lsg.	+0,06	„		Hydroxylamin, sauer	−0,64	„	
Pyrogallol in KOH-Lösung	−0,08	„		Na-Disulfit	−0,66	„	
Hydrochinon in KOH-Lsg.	−0,23	„		AgBr in W.	−0,73	„	
H in HCl	−0,25	„		$FeSO_4$, sauer	−0,79	„	
Kaliumferrooxalat	−0,29	„		AgCl in W.	−0,80	„	
AgBr in $^1/_{10}$ Normal-KBr-Lsg.	−0,42	„		Kaliumferrioxalat	−0,85	„	
AgCl in $^1/_{10}$ Normal-KCl-Lsg.	−0,57	„		J in KJ-Lsg.	−0,89	„	
Natriumsulfit	−0,58	„		Ferricyankalium	−0,98	„	
Thiosulfat	−0,58	„		$FeCl_2$	−1,24	„	
				HNO_2	−1,26	„	
				Br in KBr-Lsg.	−1,43	„	
				Cl in KCl-Lsg.	−1,67	„	
				$KMnO_4$	−1,76	„	

Nach dieser elektrochemischen Anordnung wird ein Entwickler unter sonst gleichen Umständen um so stärker wirken, je positiver gröſser seine Potentialdifferenz gegen das Halogensilber ist. Das Potential des AgBr wird durch KBr positiver, wie die Tabelle zeigt, woraus sich die verzögernde Wirkung des KBr auf den Entwickler erklärt. Gewisse Entwickler wirken nur in alk. Lsg., dies folgt aus der Thatsache, daſs das Potential einer alk. Lsg. durch Ansäuern beträchtlich sinkt. (Jahrb. für Photographie u. Reproduktionstechnik **1895**. 19—22.) SCHMITZ-DUMONT.

G. H. Nievenglowski, *Ein Beitrag zur Erforschung der photographischen Eigenschaften der Verbindungen des Molybdäns, des Wolframs und des Chroms.* MoO_3, sowie seine Lsg. wird bei Ggw. organischer Substanzen im Licht grün; Gelatinepapier mit einer Lsg. von käuflichem molybdänsauren Ammon behandelt, im Dunkeln getrocknet und unter einem Negativ belichtet, giebt ein schönes blaues Bild, entstanden durch Bildung von Mo_2O_5 und Mo_4O_{11}; die Lsg. des Ammonsalzes mit HCl bis zur Wiederauflösung des entstehenden Nd. versetzt, verleiht damit behandeltem Gelatinepapier oder Baumwollenzeug die gleiche Eigenschaft, ist jedoch weniger lichtempfindlich. Analog verhalten sich die Wolframsalze, sie sind weniger lichtempfindlich, und das erhaltene blaue Bild verblafst im Dunkeln unter Rückoxydation der niederen Wolframoxyde zu WO_3. Papier oder Baumwollenzeug mit Lsg. von metawolframsaurem Na imprägniert, wird im Licht veilchenblau. — Bei weitem lichtempfindlicher als vorstehende Verbb. ist $K_2Cr_2O_7$, damit präpariertes Gelatinepapier giebt, hinter einem Negativ belichtet, schnell ein blaues Bild. (Jahrb. f. Photographie u. Reproduktionstechnik **1895**. 24—28.) SCHMITZ-DUMONT.

Alb. Glock & Cie., *Ein neues Kohleverfahren „Charbon Velours".* Es werden die Arbeitsvorschriften des von V. ARTIGUE (Anleitung zur Ausübung des neuesten Kohleverfahrens. Karlsruhe 1894. Glock & Cie. Preis 1 M) entdeckten Verf. wiedergegeben. Dasselbe beruht darauf, dafs ein eigenes, auf einer Seite eine Schicht eines matten, sammetschwarzen Farbstoffes tragendes Pigmentpapier durch $K_2Cr_2O_7$ sensibilisiert wird u. nach Belichtung unter dem Negativ durch Aufgiefsen einer Mischung von lauwarmem W. und feinstem Holzsägemehl der nicht fixierte Farbstoff von dem Papier entfernt wird. (Jahrb. f. Photographie u. Reproduktionstechnik **1895**. 37—42. SCHMITZ-DUMONT.

M. Andressen, *Entwickler in der Photographie.* Als neue Entwickler werden folgende, zum gröfsten Teil dem Vf. patentierte Verbb. aufgeführt: Amido-p-phenylendiamin, Oxy-p-phenylendiamin, Amido-p-toluylendiamin — Dioxynaphtaline, entwickeln aufserordentlich schnell u. kräftig, besonders für Momentaufnahmen geeignet. — DioxynaphtalinmonosulfosS. — DioxynaphtalindisulfosS. lassen bei grofser Kraft das Bild langsam entstehen, für Landschaften vorzuziehen. — Amidonaphtole zeigen hervorragende Kraft und Schnelligkeit beim Entwickeln — Naphtylendiamine — DiamidonaphtalinsulfosS. — AmidonaphtolsulfosS. — p-Amidophenol u. p-Amidokresol zeichnen sich durch klare Entwicklung bei grofser Kraft u. Schnelligkeit aus. (Jahrb. f. Photographie u. Reproduktionstechnik **1895**. 50—57.) SCHMITZ-DUMONT.

Aktiengesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin, *Verwendung von Naphtalinderivaten als Entwickler in der Photographie.* α-Amido-β-naphtolmono- u. disulfos., α-Amido-β-naphtolcarbonsulfos. eignen sich vorteilhaft zum Entwickeln. DRP. 76208. (Jahrb. f. Photographie u. Reproduktionstechnik **1895**. 58.) SCHMITZ-D.

E. Cohen, *Der vermeintliche Einfluſs der Gelatine auf die doppelte Zersetzung der Salze.* J. GAEDIKE behauptete, dafs beim Eingiefsen einer $AgNO_3$-haltigen wss. Gelatinelsg. in eine gleichartige Lsg. von KBr unter Einhaltung einer Temperatur von 37° neben gebildetem kolloidalen AgBr freies $AgNO_3$ und KBr in der Mischung vorhanden seien. Er schlofs dies aus der Beobachtung, dafs, wenn die erstarrte Gelatine mit W. übergossen wurde, das W. sich durch einen Nd. von AgBr trübte, hervorgerufen durch $AgNO_3$ und KBr, welche aus der Gelatine in das W. diffundierten. Vf. erhielt bei Wiederholung dieses Diffusionsvers. keine Trübung durch AgBr und fand durch Messung des elektrischen Leitungswiderstandes in obigem Gemisch, dafs die Umsetzung des $AgNO_3$ mit KBr auch bei Ggw. der Gelatine eine vollständige war. (Jahrb. f. Photographie u. Reproduktionstechnik **1895**. 103—7.) SCHMITZ-DUMONT.

W. Wedding, *Die Lichtentwickelung von Acetylen und Leuchtgas.* Vf. hat die Lichtentwickelung von Acetylen, gemischt mit Luft im freien Raum u. im Regenerativbrenner, sowie gemischt mit Leuchtgas im Braybrenner, bei verschiedenen Zusammensetzungen unters. Das zur Darst. des Acetylens benutzte Calciumcarbid stammte aus verschiedenen Quellen. Die Ausbeute an Acetylen schwankte zwischen 64,5 und 254,3 l pro Kilogramm Carbid, während theoretisch 1 kg 348 l Acetylen liefert, woraus sich ergiebt, dafs die Herstellung noch sehr verbesserungsbedürftig ist. Die Verbrennung eines Gemisches von Acetylen und Luft (47,3% Acetylen) im Braybrenner ergab 52,4 Hfl., 1 Hfl. erfordert demnach 0,81 l, während das AUER'sche Gasglühlicht 2 l für 1 Hfl. braucht. Derselbe Versuch, mit einer Regenerativgaslampe ausgeführt, ergab einen Gasverbrauch von 0,632 l für 1 Hfl.

Bei der Vermischung von Leuchtgas mit Acetylen ergab sich, dafs nur geringe Mengen von Acetylen erforderlich sind, um den Effektverbrauch wesentlich zu erniedrigen oder das Leuchtvermögen stark zu erhöhen. Ein Zusatz von etwa 4% Acetylen erhöht das Leuchtvermögen bereits auf etwa das Doppelte des Leuchtgases. Die erhaltenen Resultate werden durch Tabelle u. Kurvendiagramm veranschaulicht. Unter Benutzung derselben wird schliefslich eine Kostenberechnung aufgestellt. Legt man die augenblicklich herrschenden Preise und die mittlere Ausbeute zu Grunde, d. h. für 1 kg Calciumcarbid = 50 Pfg. = 96,8 l Acetylen, d. h. also die ungünstigsten Verhältnisse, so kostet 1 l Acetylen 0,517 Pfg., und die Kosten stellen sich für 1 Hfl. unter Benutzung von Zweilochbrenner und Regenerativsystem auf 0,326 Pfg., während reines Leuchtgas zur Erzeugung von 1 Hfl. 0,246, Glasglühlicht nur 0,032 Pfg. erfordert. Nun ist aber zweifellos eine bedeutende Preisermäfsigung des Acetylens zu erwarten, sobald die Fabrikation erst in den Grofsbetrieb übergeht, und die Ausbeuten durch Vervollkommnung der Methode steigen. Legt man die von FRANK aufgestellte Kostenberechnung zu Grunde, nach der die Herstellung von 1 t Calciumcarbid in Berlin M 80 kostet, und nimmt man an, dafs es gelingt, aus 1 kg Carbid 300 l Acetylen zu erzeugen, so würde der Preis für reines Acetylenlicht in der Regenerativlampe pro Hfl. nur 0,017 Pfg. betragen, also die Hälfte niedriger sein als der des Gasglühlichtes. Die Kostenberechnung für Acetylenleuchtgasmischungen verschiedenen Gehaltes und für sechs verschiedene Preise pro Liter Acetylen werden durch eine Tabelle und durch Kurven illustriert. Wie man sieht, sind die Grundlagen für eine Kostenberechnung noch so aufserordentlich schwankende, dafs man sich ein einigermafsen klares Bild von der Rentabilität der Acetylenbeleuchtung bis jetzt kaum machen kann. (J. f. Gasbel. **38**. 273—76.) MEYER.

L. Schmelck, *Leuchtöle und Lampen.* Aus den Bemerkungen, welche sich auf die Einfuhr von Petroleum in Norwegen und seine Verwendung beziehen, ist hervorzuheben, dafs nur $^1/_6$ des Bedarfs (25 Millionen kg im Jahre 1894) aus Rufsland bezogen wurde. Die weitaus gröfsere Menge stammte aus Amerika. Die untere Grenze für die Entzündungstemperatur ist auf 22° festgesetzt. Für Leuchttürme wird vorwiegend schottisches Paraffinöl verwendet, welches bei der Destillation der Boghead-kohle gewonnen wird. Dieses Öl hat einen hohen Entflammungspunkt, was für die eine ziemlich hohe Temperatursteigerung hervorrufenden Leuchtapp. von besonderer Wichtigkeit ist. Auch das unter dem Namen „Eocen" bekannte Petroleum wird zu diesem Zweck benutzt. Für die kleineren Leuchttürme werden Lampen mit konstantem Niveau benutzt, welche mit amerikanischem Petroleum gespeist werden. (Unbeaufsichtigte Brenndauer 5 Tage. System LYTH.) Vf. hat die Erfahrung gemacht, dafs unter allen Erdöllampen der von DITTMAR in Wien erfundene Sonnenbrenner 15‴ mit Saug- und Brenndocht in bezug auf Leuchtkraft den ersten Rang einnimmt. (Chem.-Ztg. **19**. 901. 15/5. Christiania. Städt. Lab.) MEYER.

Dennstedt u. Ahrens, *Verbrennungsprodukte schwefelhaltigen Leuchtgases.* Zur

Unters., ob der im Leuchtgas enthaltene S zu SO_2 oder SO_3 verbrenne, leitete man früher die Verbrennungsprodukte einer kleinen Leuchtgasflamme durch eine Lsg. von Kaliumdicarbonat oder Ätzkali, fällte und bestimmte die gebildete SO_3. Dabei ergab sich, daſs fast der gesamte S zu SO_3 verbrenne. COLLAN fand neuerdings, daſs 89—99% des Gesamt-S zu SO_2 verbrenne. Er leitete die Verbrennungsprodd. von 50 l Leuchtgas in 5 ccm Normal-Chromsäurelsg., die mit je 20 ccm H_2O verd., auf die drei Flaschen des DREHSCHMIDT'schen Schwefelbestimmungsapparates verteilt waren. Der Inhalt derselben wurde nach der Verbrennung vereinigt, auf 500 ccm aufgefüllt u. davon 400 ccm zur Bestimmung des Gesamt-S verwandt. In je 10 ccm des Restes wurde die nicht nach der Gleichung $2CrO_3 + 3SO_2 = Cr_2(SO_4)_3$ verbrauchte CrO_3 mit Ferroammonsulfat und Kaliumpermanganat titriert u. daraus die Menge der absorbierten SO_2 berechnet. COLLAN's Resultate sind unwahrscheinlich, da man schon durch Verbrennen von Leuchtgas unter einer Platinschale 6% SO_3 erhalten kann. Eine Wiederholung von COLLAN's Verss. ergab nur 80—90% des Gesamt-S als SO_2. Vff. versuchten nun, nicht nur SO_2, sondern auch SO_3 direkt zu bestimmen. Zu dem Zweck wurden 50—100 l Leuchtgas in einem 11 l fassenden Glasballon unter Durchsaugen eines lebhaften Stromes gereinigter Luft verbrannt. Die Verbrennungsprodukte wurden nach dem Austritt aus dem Ballon durch einen $1^1/_2$ m langen, schräg stehenden Kühler und dann durch die mit Kaliumcarbonat u. Brom beschickten drei Absorptionsflaschen des DREHSCHMIDT'schen Apparates geleitet. So muſste die in der Flamme gebildete SO_3 im Ballon u. Kühler verbleiben, SO_2 in den Absorptionsgefäſsen oxydiert werden. Als Mittel zahlreicher Versuche ergab sich 7,6% SO_3 u. 92,4% SO_2. Bei gleicher Versuchsanordnung wurden dann die Absorptionsgefäſse nach COLLAN mit N.-Chroms. beschickt und sowohl aus der reduzierten CrO_3 als auch durch direkte Fällung mit $BaCl_2$ die gebildete SO_2 bestimmt, dabei ergab sich eine Differenz von im Maximum 16% SO_2. Durch Einschaltung von 1—7 leeren, mit H_2O benetzten Flaschen zwischen Kühler und Absorptionsgefäſsen wurde festgestellt, daſs die Oxydation der SO_2 nicht nur in der Flamme vor sich geht, sondern auch noch nachher in der Luft fortschreitet. Verss. mit quantitativer Anreicherung des Leuchtgases durch CS_2 einerseits und der Verbrennungsluft durch reinen O andererseits bestätigten diese Annahme. Vff. kommen zu dem Endresultat, daſs in der Flamme selbst SO_3 nur in geringen Mengen gebildet wird. Die gleichzeitig in derselben gebildete SO_2 wird, bevor sie durch die natürliche Ventilation abgeführt wird, durch O der Luft und Wasserdampf gleichfalls oxydiert und in geschlossenen Räumen vollständig zurückbleiben. Man sorge also für schwefelfreies Gas. (Z. Angew. Ch. **1895**. 337—38. 7/6. Hamburg. Chem. Staats-Laboratorium.) HAEFCKE.

George H. F. Nuttall, *Über das Junker'sche Kalorimeter und den Heizwert des Berliner Leuchtgases.* Bei dem JUNKER'schen Kalorimeter verbrennt das durch eine Gasuhr gemessene Gas innerhalb eines Raumes, welcher durch einen Wassermantel kontinuierlich und gleichmäſsig abgekühlt wird; die von der Flamme entwickelte Wärme wird also vollständig von dem Wasserstrom aufgenommen. Aus der Menge W., die, während ein bestimmtes Quantum Gas (V) verbrennt, verbraucht wird, und aus der Temperaturerhöhung (t) berechnet sich der Heizwert des Gases nach der Formel $\frac{W.t}{V}$. Während der Verbrennung hat die Luft von unten freien Zutritt und kühlt sich wieder ab bis auf die Temperatur vor der Verbrennung dadurch, daſs sie an den gekühlten Wandungen vorbeistreicht und viele mit Wasser gefüllte enge Röhren passiert, um dann durch ein unten angebrachtes Rohr abzuströmen. In letzterem befindet sich zur Regulierung der zur Verbrennung einströmenden Luft eine Drosselklappe und ein Thermometer zur Messung der Tem-

peratur der ausströmenden Luft. Das durch Verbrennung erzeugte W. kondensiert sich, fließt durch eine kleine seitliche Öffnung nach aufsen, wo es gemessen werden kann. Jede Heizwertbestimmung mit diesem App. beansprucht nur wenige Minuten.

Bei der Unters. des Heizwertes des Berliner Gases, die sich auf einen Zeitraum von vier Monaten erstreckte, zeigte sich, dafs dasselbe einen fast konstanten Heizwert besitzt, und zwar durchschnittlich 5,60 grofse Cal. pro Liter. Für H_2 wurde als Mittel von 30 Verss. 34,470 Cal. für 1 g gefunden. (Hyg. Rundsch. **5**. 351—53. Berlin. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

G. Watson Gray, *Die Bestimmung und der numerische Ausdruck der Farbe in Gerbstoffen.* Das vom Vf. vorgeschlagene Verf., die Farbe mit Hilfe einer Farbenskala von LOVIBOND (**94**. I. 1092) zu bestimmen und zahlenmäfsig auszudrücken, unterscheidet sich nur unwesentlich von der von PARKER und PROCTER (**95**. I. 907) angewandten Methode. Der Gerbstoff wird in W. von 40° C. gelöst, und die Farbe der Lsg. wird ohne vorherige Filtration festgestellt. — In der Diskussion schlägt HURTER die kolorimetrische Bestimmung der Extrakte nach der Methode von VIERORDT vor. (J. Soc. Chem. Ind. **14**. 335—36. 30/4. Liverpool. Section [3/4.*].) BODL.

L., *Die organischen Holzkonservierungspräparate u. ihre Untersuchung.* A. Präparate. Die Konservierung des Holzes beruht auf zwei Prinzipien, indem das Holz einerseits mit Substanzen, welche das Eindringen irgend welcher Stoffe verhindern, wie Öle, Harze, Fette etc. (Gruppe 1), überzogen wird, oder andererseits mit desinfizierenden Mitteln, wie anorganischen Salzen und phenolhaltigen Teerprodd., durchtränkt wird (Gruppe 2). — Gruppe 1. Zur Anwendung kommen nur sog. trocknende Öle, namentlich Leinöl, Firnisse, ferner Paraffine und Mineralöle, welche jedoch von geringem Nutzen sind. Fette sind geradezu schädlich, da sie einen günstigen Nährboden für Insekten u. Pilze bilden. Besser bewähren sich Harz- u. Kautschuklsgg., mit Bzn. oder CS_2 hergestellt, welche jedoch relativ zu teuer sind. — Gruppe 2. Von organischen SS. und deren Salzen sind hervorzuheben Essigs. (Holzessig) und deren Pb-, Fe- u. Cu-Salze, sowie Gerbss. in Form von Lohabkochungen und deren Pb- und Fe-Salze. Die gebräuchlichsten Konservierungsmittel sind jedoch Phenole, Kresole etc., auf deren desinfizierender Wirkung die Verwendung von Holz- und Steinkohlenteer hauptsächlich basiert. Hierher gehören das finnische Holzkonservierungsmittel, eine Lsg. von Holz- oder Gasteer in Petroleum oder Bzn., und die Carbolineumsorten, welche im allgemeinen aus Steinkohlenteerölen mit bestimmtem Phenolgehalt, mit oder ohne Teerzusatz, bestehen. Carbolinum „Avenarius" ist gechlortes Steinkohlenteeröl; das Chlor läfst sich aber auch durch Salze, wie $ZnCl_2$, Phenolzink, Sublimat, ersetzen. Ein nicht zu grofser Zusatz von Harzöl zum Carbolineum ist günstig. Das Carbolineum färbt zugleich die Hölzer gelb bis rötlichbraun, ein Teerzusatz macht die Färbung dunkler. Von gewisser Wichtigkeit sind auch die antiseptisch wirkenden Metallresinate, Verbb. von Harzss. mit Erdalkali- oder Schwermetallen, welche durch Fällung von Alkaliharzsalzlsgg. mit Metallsalzlsgg. im Holze selbst erzeugt werden. — B. Untersuchung. Es kommen hierfür die allgemeinen Grundsätze der Fett- und Harzanalyse, sowie der chemischen Analyse in Betracht. Für Carbolineum ist folgendes mafsgebend: Dichte über 1, Entflammungspunkt über 80° C., Viskosität 8—10, Gehalt an Teerss. mindestens 25%, beginnendes Sd. 230°, Gewichtsverlust beim Trocknen nicht über 25%. (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. **1895**. Nr. 16. 1—5. 5/5.) V. SODEN.

Litteratur.

Carl Glücksmann, Kritische Studien im Bereiche der Fundamentalanschauungen der theoretischen Chemie. II. Teil. Über die Molekularhypothese. 8°. 74 SS. Leipzig u. Wien 1894. FRANZ DEUTICKE.

Der Vf. hat im I. Teil seiner kritischen Studien (93. I. 1025) namentlich den herrschenden Valenzbegriff bekämpft. In der vorliegenden Abhandlung unterwirft der Vf. den Molekularbegriff der Kritik. Es wird mit Recht hervorgehoben, dafs die Erscheinung, dafs gewisse Verbb., z. B. die Essigs., nach ihrer Dampfdichte u. ihrem osmotischem Druck zu anderen Werten des Molekulargewichtes führen, als aus chemischen Gründen zu erwarten ist, mifstrauisch dagegen machen kann, ob in der That die physikalischen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung zuverlässige Auskunft über die Gröfse des Moleküls geben. Der Vf. will deshalb den Molekularbegriff verwerfen und nur das Atom als Grundlage der chemischen Forschung ansehen; das Atom einer Verb. ist dem Vf. die kleinste Gröfse, in welche die Verb. zerlegt werden kann, ohne in ungleiche Teile zu zerfallen. Hier wird also nur ein anderer Name für das gewählt, was bisher als Molekül bezeichnet wurde. Eine Erklärung des thatsächlichen Zusammenhangs zwischen dem auf physikalischem u. dem auf chemischem Wege ermittelten Molekulargewicht, resp. Atomgewicht giebt der Vf. noch nicht. Die Erfolge der modernen Molekulartheorie, namentlich im Gebiete der organischen Chemie, erkennt der Vf. nicht an; er beruft sich auf KOLBE, der die moderne Strukturtheorie niemals anerkannt und doch die Isomerien erklärt habe. Als besonderes Verdienst der KOLBE'schen Anschauungen hebt der Vf. hervor, dafs jener „nie in Verlegenheit kommen konnte", wenn er mehr Isomerien fand, als die Theorie verlangt. Dafs es gerade ein Verdienst u. ein Prüfstein der von KEKULÉ ausgehenden Anschauungen ist, dafs durch sie die Zahl der möglichen Isomerien vorausbestimmt werden konnte, wird dabei übersehen. Die Erscheinungen, die auf Stereoisomerie zurückgeführt werden, scheinen dem Vf. gegen die Strukturtheorie zu sprechen, während doch die Stereochemie nur ein notwendiger Ausbau der Strukturchemie ist und z. B. durch die Untersuchungen von E. FISCHER in der Zuckerreihe eine so glänzende Bestätigung gefunden hat.

Die scharfe Kritik, mit welcher der Vf. die schwachen Stellen im Gebäude der heutigen Chemie erkannt hat, verläfst ihn völlig, wenn er bessere Grundlagen der chemischen Forschung zu geben sucht. Nur durch chemische Methoden dürfe man das „Atomgewicht" einer Verb. feststellen. Als geeignetes Mittel zur Feststellung des Atomgewichtes betrachtet der Vf. die Thermolyse. Wird durch Erhitzung aus einem Stoff ein anderer gebildet, so hat dieser ein geringeres „Atomgewicht" als der Stoff, aus dem er entstanden ist. Die dagegen sprechenden Beobachtungen über die Bildung von Kohlendioxyd u. Kohle durch Erhitzung von Kohlenoxyd, von Schwefeltrioxyd und Schwefel aus Schwefeldioxyd sucht der Vf. auf sekundäre Reaktionen zurückzuführen. Wie es aber in jedem Falle festzustellen ist, ob sekundäre Reaktionen vorliegen, giebt der Vf. nicht an. Die Bildung von Acetylen aus Methan, von Bzl. aus Acetylen in der Wärme und viele ähnliche werden nicht erwähnt. Als ferneres Axiom, dessen Geltung eine Atomgewichtsbestimmung auf diesem Wege möglich macht, wird ausgesprochen, dafs Reaktionen zwischen zwei „Atomen" der gleichen Verb. unmöglich seien. Phosphorsäure müsse die Formel $H_6P_2O_8$ besitzen, weil sonst das sekundäre Phosphat Na_2HPO_4, resp. $Na_4H_2P_2O_8$, nicht beim Erhitzen Pyrophosphat geben könne. Um die Unmöglichkeit der Rk.:

$$2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O$$

zu zeigen, diskutiert der Vf. den Fall, dafs eine ungerade Anzahl „Atome" Na_2HPO_4 vorhanden sei. Dafs dann ein Molekül sekundären Orthophosphats einfach unverändert bleibt, aber seiner minimalen Menge wegen der Beobachtung entgeht, scheint dem Vf. nicht einzuleuchten. Wenn man aber eine ungerade Anzahl Phosphoratome oder — um einen eventuellen Einwand der physikalischen Unmöglichkeit der Absonderung einer ungeraden Zahl Phosphoratome abzuschneiden — eine ungerade Zahl „Atome" Phosphorwasserstoff zu Phosphorsäure oxydiert, müfste doch, wenn deren Formel $H_6P_2O_8$ wäre, ein Atom Phosphor übrig bleiben, dessen Existenz den Vf. in dieselbe Verlegenheit bringen mufs, in welche angeblich das vereinsamte Mol. Na_2HPO_4 die Vertreter der gegenwärtig geltenden Anschauung versetzt. BODL.

Eder, J. M., Prof. Dr., Direktor der k. k. Lehr- u. Versuchsanstalt für Photographie und Reproduktionsverfahren in Wien, Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik für das Jahr 1895. kl. 8°. IX u. 636 SS. mit 162 Holzschnitten im Text u. 25 artistischen Tafeln. Halle a/S. W. KNAPP. 1895. Preis M 8.

Der diesjährige Band bringt zunächst auf 329 Seiten 75 Originalbeiträge aus allen Gebieten der theoretischen und praktischen Photographie. Es seien aus dieser grofsen Zahl wertvoller Arbeiten nur die besonders interessanten gröfseren Artikel: „Experimentelle Betrachtungen über Moment- und langsame Photographie" von CAPT. ABNEY und „Absorptionsspektren von farblosen und gefärbten Gläsern mit Berücksichtigung des Ultraviolett" von EDER und VALENTA hervorgehoben. Auf weiteren 256 Seiten folgt umfassende Aufzählung und Kritik der 1894/95 gemachten Fortschritte in Photographie und Reproduktionstechnik, endlich Anführung der neuen Patente und Litteratur. Die 25 artistischen Tafeln bringen eine Reihe typischer Bilder, unter denen besonders die Reproduktionen mit verschiedenen Rastern einen interessanten Vergleich der Rastereffekte geben. Die Aufnahme einer Probetafel mit dem neuen Objektivtypus Collinear II Nr. 3 von VOIGTLÄNDER & SOHN, Braunschweig, läfst besonders bei Zuhilfenahme der Lupe die hochwertige Ausdehnung des scharfen Bildes dieses Objektivs erkennen. TH.

Miethe, Adolph, Dr. phil., Ehrenmitglied der kgl. phot. Gesellschaft von Grofsbritannien, Lehrbuch der praktischen Photographie mit vielen Abbildungen, erscheint in 9—10 Heften à 1 M. 8°. Halle a/S. W. KNAPP 1895.

Es liegt das erste Heft eines Werkes vor, welches nach dem beigegebenen Prospekt auf verhältnismäfsig kleinem Raum dem praktischen Photographen in Sachen der Theorie und praktischen Erfahrung ausführlichen Rat erteilen soll, ohne gleich den grofsen Lehrbüchern zu viel Allgemeines vorauszusetzen. Zugleich soll dasselbe auch ein Leitfaden und Lehrbuch für den Anfänger sein. Im dem ersten Heft, welches sich mit dem Licht in der Optik befafst, ist denn auch der genannte Zweck in trefflicher Weise erreicht worden. Aus der theoretischen Optik nur das notwendigste herbeiziehend, giebt Vf. in klarer Entwickelung die Gesetze der Linsen und Linsensysteme und führt ihre Anwendung in der photographischen Kammer durch eine anschauliche chronologische Besprechung der Objektive aus. Das Kapitel über Bestimmung der Konstanten und Fehler eines Objektivs ist für den Praktiker in besonders geschickter Weise gefafst. TH.

Smith, Edgar F., Professor der Chemie an der Universität zu Philadelphia, Elektrochemische Analyse. Autorisierte deutsche Ausgabe, nach der zweiten amerikanischen Auflage übersetzt von Dr. MAX EBELING. Mit 29 Abbildungen im Text. kl. 8°. VIII u. 112 SS. Berlin 1895. WEIDMANN'sche Buchhandlung. Preis M 2,50.

Die ersten beiden Kapitel über die Wirkung des elektrischen Stromes auf SS. und Salze und über die elektrischen Mafseinheiten sind dem Zweck des Buches entsprechend äufserst knapp gehalten, und demzufolge nicht so klar, als wünschenswert ist. Die folgenden Abschnitte über: Quellen des elektrischen Stromes, Regulierung der Stromstärke, Messung der Stromstärke, Geschichtliches, Gewichtsbestimmung u. Trennung der Metalle, Bestimmung der Salpeters. auf elektrolytischem Wege, Oxydation mittels des elektrischen Stromes, verwischen jedoch diesen ungünstigen Eindruck durch ihre sachliche Abfassung. Besonders wertvoll sind die vollständigen Litteraturnachweise über die elektrolytischen Methoden. Von anderer Seite (Chem.-Ztg. **1895**. 817) ist auch der Abschnitt über Messung der Stromstärke getadelt und das Fehlen der Angabe, wie viel Kubikzentimeter 1 A. pro Minute giebt, gerügt worden. Diese Angabe findet sich auf S. 22. Anerkennenswert ist es, dafs der Übersetzer die amerikanische Ausgabe durch Einfügen neuerer Publikationen vervollständigt und für amerikanische Bezugsquellen und Bücher thunlichst deutsche angegeben hat. TH.

Patente.

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung der α_1-α_4-Dioxynaphtalin-α-sulfosäure.* Die α_1-α_4-Dioxynaphtalin-α-sulfosäure kann auch aus der in der Patentschrift Nr. 70 296 beschriebenen Naphtalin-α_1-α_3-disulfos. erhalten werden. Nach den Angaben der Patentschrift Nr. 70 857 liefert diese Naphtalin-α_1-α_3-disulfos. beim Nitrieren und darauffolgenden Reduzieren eine Naphtylamindisulfosäure, die beim Behandeln mit salpetriger Säure und Zersetzen der gebildeten Diazoverb. durch Kochen mit W. oder SS. in eine Sultonsulfos. übergeht. Erhitzt man diese oder die aus ihr durch Behandeln mit Alkalien darstellbare Naphtoldisulfosäure mit Ätzalkalien, so wird schon bei einer verhältnismäfsig sehr niedrig liegenden Temperatur, nämlich schon bei 170—180°, eine Sulfogruppe durch Hydroxyl ersetzt, und man gelangt zu der α_1-α_4-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure. (Patentbl. **16**. 354. DRP. 80 667. 26/6. 92.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von β-Naphtolsulfosäuren.* Diejenigen Sulfosäuren des β-Naphtols, die eine Sulfogruppe in der α-Orthostellung zur Hydroxylgruppe enthalten, verlieren diese Sulfogruppe äufserst leicht, schon beim Kochen mit angesäuertem W., um in die entsprechenden, um eine Sulfogruppe ärmeren β-Naphtolderivate überzugehen. Solche β-Naphtolsulfoss. mit α-Sulfogruppen in der Orthostellung zur Hydroxylgruppe, u. zwar eine Tri- u. eine Tetrasulfos., werden durch Behandeln von β-Naphtol-δ-mono- oder -disulfosäure F mit rauchender Schwefels. erhalten. Beide SS. verlieren, wenn man sie mit angesäuertem W. kocht, sehr leicht ihre α-Sulfogruppe, und man erhält so aus der β-Naphtoltrisulfos.: β-Naphtol-δ-disulfos., aus der Tetrasulfos. eine neue β-Naphtoltrisulfos. von der Konstitution: $\beta_1\beta_2\beta_3\beta_4$. Die Herstellung der bekannten β-Naphtoldisulfosäure δ nach diesem Verfahren ist deshalb von besonderem technischen Werte, weil bei der Darst. der letzteren S. durch Sulfieren von β-Naphtol-δ-monosulfos. F die Bildung von Trisulfosäure nicht ganz vermieden werden kann, während es nach obigem Verf. leicht möglich ist, diese Trisulfos. in die gewünschte Disulfos. zurückzuverwandeln u. so eine quantitative Ausbeute an Disulfos. zu erzielen. (Patentbl. **16**. 421. DRP. 78 569. 18/8. 93.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Amidonaphtolsulfosäuren.* Behandelt man Perinaphtylaminsulfosäuren, wie zum Beispiel: α_1-Naphtylamin-α_4-mono- oder α_2-α_4-disulfosäure S des Patentes Nr. 40 571, — α_1-Naphtylamin-α_3-α_4-disulfosäure des Patentes Nr. 70 857, — α_1-Naphtylamin-β_2-α_4-disulfosäure des Patentes Nr. 45 776, — α_1-Naphtylamin-β_2-β_3-α_4-trisulfosäure mit rauchender Schwefels. oder deren Ersatzmitteln, so entstehen, wie in der Patentschrift Nr. 79 566 gezeigt ist, neue Naphtalinderivate, die als Naphtsultamsulfosäuren bezeichnet werden. Die Naphtsultamsulfosäuren sind durch grofse Beständigkeit ausgezeichnet, indem sie sich beim Kochen mit Alkalihydroxyden nicht verändern. Dagegen wird durch schmelzende Alkalien der Fünferring gesprengt und der in dem Fünferring enthaltene Sulforest ausgeschieden unter Bildung von Periamidonaphtolsulfosäuren. Beim Verschmelzen der α_1-α_4Naphtsultam-β_2-β_3-disulfosäure mit Alkalien erhält man die in der Patentschrift Nr. 69 722 beschriebene α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-β_3-disulfos., aus der α_1-α_4-Naphtsultamdisulfos. D aber eine neue S., die als α_1-α_4-Amidonaphtoldisulfosäure D. bezeichnet wird. Ebenso liefern die Naphtsultammono- u. -disulfosäuren S die entsprechenden bekannten α_1-α_4-Amidonaphtolsulfosäuren S. (Patenbl. **16**. 355. DRP. 80 668. 21/2. 93.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von α_1-α_4-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure.* Die durch Sulfurieren von Acetyl-α_1-naphtylamin-α_4-sulfosäure und Abspalten der Acetylgruppe darstellbare α_1-Naphtylamin-β_3-α_4-disulfos. wird mit Alkalien in offenen oder geschlossenen Gefäfsen bei Temperaturen von 160—250° verschmolzen. Die Acetyl-α_1-α_4-naphtylaminsulfosäure erhält man durch Kochen der α_1-Naphtylamin-α_4-sulfosäure mit Eisessig u. Essigsäureanhydrid. Zur Sulfurierung dient rauchende Schwefels. von 25% Anhydridgehalt; durch Er-

wärmen der mit W. verdünnten Sulfurierungsmasse wird die Acetylgruppe abgespalten. Die α_1-α_4Amidonaphtol-β_2-sulfos. giebt mit Tetrazoverbb. Diazofarbstoffe von besonders blauer Nüance. (Patentbl. **16**. 398. DRP. 80853. 9/6. 93.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung der α_1-Naphtol-α_2-β_3-disulfosäure und der α_1-Naphtol-α_2-β_4-disulfosäure.* Das Verf. zur Darst. dieser SS. beruht auf der Sulfurierung des α-Napbtolcarbonats zu Tetrasulfosäuren u. Spaltung derselben durch Erhitzen ihrer wss. oder verd., sauren Lsgg. auf 60—70°, wobei sie unter Abspaltung von CO_2 in die Naphtoldisulfosäuren übergeführt werden. Die Sulfurierung des Carbonats zu Tetrasulfosäuren erfolgt durch rauchende Schwefels. bei gewöhnlicher Temp. Das α-Naphtolcarbonat bildet sich beim Behandeln einer verdünnten alk. α-Naphtollsg. mit Phosgen. Die Aufarbeitung der Schmelze kann auf zweierlei Weise erfolgen: In einem Falle werden die Carbonattetrasulfosäuren im Gemisch gespalten und dann die entstandenen α_1-α_2-β_3- und α_1-α_2-β-Naphtoldisulfosäuren voneinander getrennt, im anderen Falle werden erst die Tetrasulfosäuren voneinander getrennt und dann jede derselben für sich in die entsprechende Naphtoldisulfosäure übergeführt. (Patentbl. **16**. 398. DRP. 80888. 13/6. 94.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von α_1-Naphtol-α_2-sulfosäure aus α-Naphtolcarbonat.* Das Verf. liefert ein Prod. von vorzüglicher Reinheit in nahezu quantitativer Ausbeute; man geht dabei von dem leicht zu beschaffenden α-Naphtolcarbonat aus, welch' letzteres sich bei geeigneter Behandlung mit sulfierenden Mitteln — verschieden vom α-Naphtol — fast ausschliefslich nur an der α_2-Stelle sulfuriert. Das bis jetzt nicht beschriebene α-Naphtolcarbonat bildet sich beim Behandeln einer verdünnten alk. α-Naphtollsg. mit Phosgen. Die α-Naphtolcarbonatdisulfosäure, aus welcher durch Spaltung die α-Naphtol-α-disulfos. gewonnen wird, bildet sich beim Auflösen von Carbonat in Schwefels. 66° B. oder Monohydrat bei gewöhnlicher Temp. Zur Überführung in die α_1-α_2-S. wird die Carbonatdisulfos. in W. gel., die Lsg. einige Zeit auf 60—70° erwärmt und aus der Lsg. durch Umsetzung mit Kalk u. Soda das Natronsalz der NEVIL-WINTHER'schen Säure isoliert. (Patentbl. **16**. 398. DRP. 80889. 13/6. 94.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung der γ-Phenolchinaldine.* In der Patentschrift Nr. 79173 wurde dargelegt, auf welche Weise man aus den Sulfosäuren der γ-Alkyloxyphenylchinolincarbonsäuren die γ-Oxyphenylchinolincarbonsäuren darst. kann. Dasselbe Verf. läfst sich auch anwenden, um aus den Sulfosäuren der γ-Alkyloxyphenylchinaldine die drei isomeren γ-Phenolchinaldine zu gewinnen, indem beim Erh. dieser Sulfosäuren mit konz. Bromwasserstoffsäure sowohl die Sulfogruppen als auch die am Sauerstoff gebundenen Alkyle abgespalten werden. γ-p-Phenolchinaldin krystallisiert aus A. und schmilzt bei 251—252°; das Natriumsalz ist in Na-Natronlauge schwer l. γ-m-Phenolchinaldin bildet bei 259—260° schmelzende, farblose Krystalle. γ-o-Phenolchinaldin bildet farblose Kryställchen vom Schmelzp. 187—188°; das Natriumsalz ist in W. u. Alkalien ll. Die γ-Phenolchinaldine finden als Medikamente Verwendung. (Patentbl. **16**. 318. DRP. 80501. 30/1. 94.)

A. Edinger, Freiburg i. Br., *Darstellung von Alkylrhodanaten des Chinolins, Pyridins und Isochinolins nebst ihren Derivaten.* Die Halogenalkylate des Chinolins, Pyridins und Isochinolins (oder deren Derivate) werden in geeigneten Lösungsmitteln mit Salzen der Rhodanwasserstoffsäure nach folgender allgemeiner Gleichung, in der R das Chinolin etc. bedeutet, umgesetzt:

$$R{<}^{\text{Alkyl}}_{\text{Cl}} + KSCN = KCl + R{<}^{\text{Alkyl}}_{\text{SCN}}.$$

Das Chinolinbenzylrhodanat krystallisiert in feinen, hellgelblichen Nadeln vom F. 98°. Das p-Oxychinolinmethylrhodanat schmilzt bei 120°. Die Alkylrhodanate zeigen hervorragend antiseptische Wirkung, ohne dabei giftig zu sein, und finden somit Anwendung in der Medizin als Bacillenzerstörer. (Patentbl. **16**. 334. DRP. 80768. 24/5. 94.)

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Amidophenolen der Chinolinreihe.* Wenn man an Stelle der im Hauptpatent angegebenen Nitrokohlenwasserstoffe der Benzolreihe Nitroderivate der Chinolinbasen, in konz. oder wenig verdünnter Schwefels. gel., der elektrolytischen Reduktion unterwirft, so entstehen in glatter Reaktion Amidooxyderivate dieser Basen, welche sich in Form ihrer Sulfate entweder direkt aus der konz. Schwefels. oder erst auf Zusatz von W. abscheiden. ana-Nitrochinolin liefert auf diese Weise das bereits auf einem anderen Wege dargestellte ana-Amidooxychinolin vom F. 143°. Aus o-Nitrochinolin entsteht das bisher unbekannte o-Amido-ana-oxychinolin vom F. 153—154°, aus ana-Nitro-o-toluchinolin u. ana-Nitro-p-toluchinolin Amidooxykörper vom F. 230°, bezw. 123°. Die Amidophenole der Chinolinreihe sollen zur Darst. von Farbstoffen u. pharmazeutischen Prodd. Verwendung finden. (Patentbl. **16**. 398. DRP. 80 978. 13/5. 94. — IV. Zus.-Pat. zu 75 260. 7/2. 93.; vgl. C. **94**. II. 639 u. III. Zus.-Pat. zu 79 865; vgl. C. **95**. I. 1093.)

F. Windhausen, Berlin, *Ausscheidung kondensierter Gase aus Gasgemengen.* Zur Kondensierung und fraktionierten Abscheidung von Anteilen aus einem Gasgemische wird dieses ohne Änderung der Spannung zunächst durch zwei Reihen von Kondensatoren hindurchgeführt und dann in einem Kompressor komprimiert, während die komprimierten Gase entgegengesetzt den zugeführten Gasen durch die zweite und dann, in einem Expansionscylinder expandiert, durch die erste Reihe der Kondensatoren zurückgeführt werden. Dementsprechend sind mehrere Röhrenkondensatoren hintereinander angeordnet, die von den abzukühlenden u. den abgekühlten Gasen im Gegenstrom durchflossen werden. An der Stelle der Kondensatorreihe, wo durch Anordnung des Expansionscylinders die tiefste Kälte erzeugt wird, ist ein besonderer Abscheider für kondensierte Beimengungen angebracht. Die Abscheidung der letzteren wird noch durch eine Vorrichtung mit rotierenden Flügeln unterstützt, an welchen die mit schwebenden Tröpfchen beladenen Gase vorbeistreichen müssen. Die suspendierten Teilchen werden dann gegen die Gefäfswandung geschleudert u. somit abgeschieden. (Patentbl. **16**. 355. DRP. 80 710. 17/10. 92.)

A. Schneller, Aarlanderveen-Alfen bei Leiden, und **W. J. Wisse**, Harlem, Holland, *Verfahren, Sauerstoff zu oxonisieren.* Das Verf. bezweckt, bei der üblichen elektrischen Ozonbildung die Möglichkeit einer Flammbogenbildung vollständig auszuschliefsen. Man erreicht dies dadurch, dafs man zwischen Stromquelle, z. B. den Transformator für hochgespannte Ströme, und den Entladerflächen einen Widerstand einschaltet u. dann zwischen den leitenden Entladerflächen die dunklen Entladungen herbeiführt. (Patentbl. **16**. 398. DRP. 80 946. 21/1. 94.)

R. Payelle und **E. Sidler**, Nancy, *Darstellung von Sulfiten aus Disulfiten auf trockenem Wege.* Trockenes Natriumdisulfit, zweckmäfsig durch Einw. von schwefliger Säure auf völlig trockenes Natriumdicarbonat dargestellt, wird in Gemisch mit der äquivalenten Menge Natriumdicarbonat in einer inerten Gasatmosphäre (Kohlensäureatmosphäre, behufs Verhütung der Oxydation des gebildeten Sulfits durch den Luftsauerstoff) erhitzt:

$$NaHSO_3 + NaHCO_3 = Na_2SO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Das so gebildete wasserfreie Natriumsulfit hat das Aussehen einer weifsen, körnigen Substanz und zeigt eine ziemlich grofse Beständigkeit. (Patentbl. **16**. 328. DRP. 80 390. 17/2. 94.)

M. M. Jaennigen, Mödling bei Wien, *Apparat zur Darstellung der Doppelsulfide des Aluminiums, bezw. Magnesiums mit den Alkalien oder Erdalkalien, bezw. zur Elektrolyse der Doppelsulfide.* Die Doppelsulfide des Aluminiums u. Magnesiums mit den Alkalien oder alk. Erden lassen sich schon bei Rotglut durch Erhitzen einer Schmelze von Thonerde-, bezw. Bittererdehydrat mit Alkalicarbonat in einer Atmosphäre von Schwefelkohlenstoff herstellen. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$Al_2O_3 + 3Na_2CO_3 + 3CS_2 = Na_6Al_2S_6 + 6CO_2.$$

(Patentbl. **16**. 421. DRP. 80 944. 5/1. 94.)

A. Grofs, Szederjes, Siebenbürgen, u. **S. Leitersdorfer**, Wien, *Darstellung einer Seife.* Zunächst wird eine heifs gesättigte Lsg. einer Mineralölseife in W. bereitet. Der Mineralölseifenlsg. setzt man nun, um das in der Seife etwa vorhandene freie Alkali abzustumpfen, unter kontinuierlichem Umrühren für jedes Kilogramm der zur Bereitung der Lsg. verwendeten Seife ca. 32 g der im Handel unter dem Namen Essigessenz bekannten reinen Essigs. hinzu. Durch die Beigabe von Essigessenz soll es erst gelingen, eine vollständige Reinigung der Wäsche zu erzielen, da die S. auch als Bleichmittel vortrefflich wirkt und sämtliche an den Fasern anhaftenden Schmutzteile löst, ohne die Wäsche, selbst die feinsten Spitzen, im geringsten anzugreifen. (Pbl. **16**. 262. DRP. 79 784. 6/12. 93.)

Farbwerke vormals Meister Lucius & Brüning, Höchst a/M., *Darstellung blauer Farbstoffe auf der Faser aus der Diazoverbindung des Dianisidins oder des Diphenetidins und β-Naphtol.* Auf mit β-Naphtolnatrium grundierter Baumwollfaser erhält man mittels der Diazolsg. des Dianisidins (oder Diphenetidins) ein prachtvolles Blau, wenn man Kupfersalze, besonders Kupferchlorid, zu der Diazolsg. hinzusetzt, während ohne diesen Zusatz nur ein rotes, stumpfes Violett erhalten wird. Zur Hebung des Farbtones setzt man ferner Türkischrotöl oder Ricinusölseife zu. Das erzielte, bei der Entw. von unl. Azofarben bisher entbehrte Blau ist von satter, indigoartiger Nuance, hervorragend seif- und lichtecht u. eignet sich auch für mehrfarbige Ausführungen des Zeugdrucks auf β-Naphtolgrund. (Patentbl. **16**. 317. DRP. 80 409. 4/11. 93.)

M. E. Waldstein, **A. H. Peter**, New-York, und **E. Spott**, Brooklyn, *Beizen mit Zinnverbindungen.* Die Beizung wird in der Weise ausgeführt, dafs man die Faser in eine Zinnsäurelsg. bringt und alsdann durch Einw. eines Metallsalzes, z. B. Bleiacetat oder Erdalkalisalzes, z. B. eines Bariumsalzes, ein unl. Salz der Zinns. bildet. Diese Beizung soll die Gewebsfaser mehr als die übliche Beizung mit Zinnchlorid schonen. (Patentbl. **16**. 420. DRP. 80 790. 24/7. 94.)

E. Erdmann, Halle a. S., *Färben von Haaren und Federn.* Statt des im ersten Zusatzpatent Nr. 51 073 aufgeführten p-Amidophenols lassen sich auch alkylierte p-Amidophenole, nämlich die Mono- und Dimethyl- oder Äthylderivate des p-Amidophenols u. seiner Homologen benutzen, u. ebenso sind seine Amidoderivate praktisch verwertbar, besonders das Methyl-p-amidophenol in Form seines im Handel als „Metol" bezeichneten Sulfats und das Diamidophenol in Gestalt seines als „Amidol" käuflichen Sulfats. Diese Stoffe färben Pelzwerk in alk. Lsg. in der Kälte echt. Sie sind so leicht oxydierbar, dafs schon der Sauerstoff der Luft genügt, die Farbe zu entwickeln. Man tränkt das Pelzwerk (z. B. Kanin, Schneehase, Bisam, Opossum, Angora) mit einer Lsg. von 200 g Metol in 5 l W. u. 200 ccm Ammoniak von 25%, setzt es 24 Stdn. der Luft aus, wäscht aus und trocknet. Das Metol färbt braun, das Amidol rotbraun. (Patentbl. **16**. 420. DRP. 80 814. 25/8. 94. — II. Zus.-Pat. zu 47 349. 26/10. 88.; vgl. C. **89**. II. 431 u. I. Zus.-Pat. zu 51 073; vgl. C. **90**. I. 951.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung von Axofarbstoffen aus p-Amidobenzolazoamido-α-naphtalin.* Beim Kombinieren der Tetrazoverb. des p-Amidobenzol-azo-amido-α-naphtalins mit den Sulfoss. des Naphtols, Naphtylamins etc. werden wertvolle Farbstoffe erhalten. Dieselben besitzen die Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle im Seifenbad oder salzhaltigen Bad zu färben; auf Wolle lassen sie sich gleichfalls, und zwar in salzhaltiger Flotte fixieren; sie sind fernerhin durch Wasch- und Lichtechtheit ausgezeichnet. Die aus der genannten Base erhaltenen Farbstoffe zeigen fast durchweg eine dunklere Nuance, als die entsprechenden Kombinationen mit anderen Diaminen; die Darst. dieser neuen Farbstoffe erfolgt in der üblichen Weise; die Naphtol-, bezw. Dioxynaphtalinsulfoss. werden zweckmäfsig in alk. Lsg. kombiniert. Amidonaphtolsulfoss. lassen sich sowohl alk. wie schwach sauer kombinieren u. liefern je nach der Art der Kombination verschieden färbende Prodd. (Patentbl. **16**. 336. DRP. 80 421. 17/12. 91.)

P. Becker, Moskau, *Darstellung beständiger Tetrazosalze der unterschwefligen Säure.* Tetrazosalze, welche sich durch ihre grofse Beständigkeit auszeichnen, erhält man, wenn man die Chloride des Tetrazodiphenyls, Tetrazodianisols etc. mit schwach alk. Lsgg. von Natriumthiosulfat vereinigt. Es scheiden sich dann sofort gelbe,

voluminöse, in W. unl. Körper aus, die zu den Aminen, Phenolen und deren Sulfosäuren grofse Reaktionsfähigkeit besitzen. Das unterschwefligsaure Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl und Tetrazodianisol haben fast gleiche physikalische Eigenschaften. Sie sind voluminöse, gelbe, amorphe Körper, die in Ä., Schwefelkohlenstoff, Benzin, Bzl. und Chlf. unl. sind, fast unl. in W., A. und Essigsäure. In konz. Schwefels. eingetragen, zers. sie sich unter Entw. von schwefliger S., mit A. und W. gekocht, geben sie Zersetzungsprodd. unter Entw. von Stickstoff. Alle drei Verbb. verpuffen, auf dem Platinblech erhitzt, mit starkem Knall, auch sind sie in getrocknetem Zustande beim Zerreiben explosiv. Beim Kombinieren liefern sie dieselben Farbstoffe, wie die Tetrazochloride, aus denen sie dargestellt sind. (Patentbl. **16**. 354. DRP. 80 652. 8/3. 94.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung blauer Farbstoffe sauren Charakters aus Nitroso-m-dialkylamidophenolen.* Es hat sich gezeigt, dafs, wie die in den Patentschriften Nr. 71 147 u. 74 519 genannten α-Naphtylaminsulfoss. auch die Mono- und Disulfoss. des β-Naphtylamins mit Nitrosodialkyl-m-amidophenol unter Bildung von blauen Farbstoffen zu reagieren vermögen. Ebenso lassen sich Farbstoffe aus den Disulfoss. des α-Naphtylamins darstellen.

Alle diese Farbstoffe besitzen — abgesehen von der gröfseren Löslichkeit der aus Disulfoss. dargestellten — vollständig den Charakter der mittels α-Naphtylaminmonosulfosäuren erhaltenen, sie sind alle blauviolette bis blaue, gut egalisierende Wollfarbstoffe von aufserordentlicher Alkalibeständigkeit und grofser Lichtechtheit. (Patentbl. **16**. 322. DRP. 80 532. 31/8. 93. — IV. Zus.-Pat. zu 45 268. 28/2. 88.; vergl. C. **89**. I. 208.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung substantiver Baumwollfarbstoffe mittels Nitro-m-phenylendiamin.* Das von BARBAGLIA beschriebene Nitro-m-phenylendiamin vereinigt sich mit Leichtigkeit mit Diazo- und Tetrazoverbb. zu Azofarbstoffen. Unter diesen sind speziell manche der mit den zur Darst. substantiver Farbstoffe dienenden sulfonierten p-Diaminen und sulfonierten Thiotoluidinderivaten entstehenden substantiven Farbstoffe durch die unerwartete u. sehr wertvolle Eigenschaft ausgezeichnet, leuchtende, zugleich vollkommen säureechte Nuancen zu liefern, welche gegenüber denjenigen der entsprechenden nicht nitrierten Farbstoffe in ungewöhnlich hohem Grade nach Gelb hin verschoben sind. So färbt z. B. die Verb. aus Benzidindisulfos. (GRIESS) und Nitro-m-phenylendiamin Baumwolle in leuchtenden Orangetönen von vortrefflicher Licht- u. Waschechtheit. Ganz ähnliche Farbstoffe entstehen mittels anderer sulfonierter Paradiamine, z. B. Benzidinsulfondisulfosäure, Diamidostilbendisulfosäure, Diamidonaphtalin-β-disulfos., ferner mit Dehydrothiotoluidinsulfosäure oder Primulin. (Patentbl. **16**. 403. DRP. 80 973. 8/10. 93.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Farbstoffen der Rhodamingruppe mittels Chloralhydrat.* Gleiche Moleküle von Chloralhydrat und einem dialkylierten m-Amidophenol treten beim Zusammenreiben unter Abspaltung eines Mol. W. zu farblosen, in W. unl., in Bzl. wl., in A. Aceton oder Chlf. ll. Basen zusammen, die mit SS. wohlcharakterisierte Salze geben. Werden diese Kondensationsprodd. mit gleichen Molekülen des zu ihrer Darst. verwendeten oder auch eines anderen dialkylierten m-Amidophenols gemischt und erwärmt, so tritt bei Anwendung gröfserer Mengen u. schnell gesteigerter Temperatur eine heftig verlaufende Rk. ein. Mäfsigt man diese durch Anwendung indifferenter u. trockener Verdünnungsmittel, wie z. B. Sand, Kochsalz, Salpeter, entwässertes Natriumsulfat oder -acetat, zumal auch von salzsäurebindenden Körpern, wie Kreide, Magnesia, Zinkoxyd, oder wendet man Lösungsmittel an, wie Benzol, A., Essigäther, Phenol, Eisessig etc., oder achtet man insbesondere darauf, dafs das Erhitzen der trockenen Mischung in möglichst dünner Schicht u. bei einer langsam von etwa 40° bis gegen 70—80° steigenden Temperatur stattfindet, so erhält man einen sich ruhig vollziehenden Reaktionsverlauf. Als Hauptprod. entsteht alsdann eine Leukobase, bezw. das salzsaure Salz einer solchen. In freier Form färbt sich dieselbe schon an der Luft und fast augenblicklich in Ammoniakatmosphäre blau, während ihre Salzlsgg. durch Oxydationsmittel, z. B. Eisenchlorid, Chromsäure, Peroxyde, Jod etc., zu einem grünblauen Farbstoff oxydiert werden, dessen am meisten charakteristische Eigenschaft darin besteht, dafs seine wss. Lsg. bereits in der Kälte langsam und schnell

beim Erhitzen in einen roten Farbstoff der Rhodamingruppe übergeht. Die Farbstoffe l. sich in W. und A. mit prächtig bläulich-roter Farbe u. gelber Fluoreszenz. Auf Zusatz von Mineralss. werden die Lsgg. zuerst blauviolett, bei grofsem Überschufs an S. orangerot. Durch kohlensaure Alkalien wird die rote Lsg. nicht verändert. Die Farbstoffe färben Wolle in bläulich-roten, rhodaminähnlichen Tönen. Tannierte Baumwolle wird violettrot gefärbt. Das Chloralhydrat läfst sich ohne Abänderung des Verf. durch seine äquivalenten Mengen von Chloralalkoholat oder wasserfreiem Chloral ersetzen. (Patentbl. **16**. 429. DRP. 81 042. 12/5. 94.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Darstellung beizenfärbender Triphenylmethanfarbstoffe aus Aldehydo-o-oxycarbonsäuren.* Aus den Aldehydo-o-oxycarbonsäuren lassen sich Farbstoffe durch Kondensation mit aromatischen Basen und nachherige Oxydation herstellen. Diese Farbstoffe sind vermöge der in Orthostellung zu einander stehenden Hydroxyl- und Carboxylgruppe befähigt, mit metallischen Beizen, wie z. B. Thonerde-, Chrom-, Eisensalzen, lebhaft gefärbte, sehr beständige Lacke einzugehen. Die aus o- und p-Aldehydosalicylsäure einerseits und alkylierten Anilinen andererseits erhaltenen Farbstoffe färben auf Chrombeize blau bis violettblau. (Patentbl. **16**. 403. DRP. 80 950. 3/5. 94.)

L. Durand, Huguenin & Co., Hüningen i. E., *Darstellung von sulfonierten Farbstoffen der Gallocyaningruppe.* Wenn Dialkylamidoazobenzolsulfosäuren, welche wenigstens eine Sulfogruppe in jenem Benzolkern besitzen, der bei Reduktion der Dialkylamidoazoverb. ein Diaminderivat liefert, auf Gallussäure, bezw. Gallussäurederivate in Ggw. eines Lösungsmittels (Essigsäure) einwirken, so entstehen wertvolle Farbstoffe, die teils direkt in W., teils in alk. W., teils in einer Lsg. von essigsaurem Natron l. sind, ungebeizte Wolle und Seide in saurem Bade färben und eine grofse Affinität für Metallbeizen, besonders für Chrombeizen, zeigen, mit welchen sie blauviolette bis blaugrüne Nuancen liefern. (Patentbl. **16**. 321. DRP. 80 434. 6/2. 94.)

L. Durand, Huguenin & Co., Hüningen i. E., *Darstellung von substantiven Disazofarbstoffen aus den Kondensationsprodukten von Formaldehyd mit Anilin und Tolidin, bezw. Dianisidin.* Die Tetrazoverbb. der in der Patentschrift Nr. 72 431 (Zus.-Pat. zu Nr. 66 737) beschriebenen unsymmetrischen Basen verbinden sich mit Naphtylaminsulfoss. oder Naphtolsulfoss. unter Bildung von substantiven Baumwollfarbstoffen. Aus der Reihe dieser Verbb. werden als technischer wichtige folgende angeführt:

Kombination der Tetrazoverb. aus Formaldehyd- { Tolidin / Anilin } mit Naphthionsäure;

Kombination der Tetrazoverbindung aus Formaldehyd- { Dianisidin / Anilin } mit α-Naphtol-α-sulfosäure.

Der erstere Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade rot, der andere blau. (Patentbl. **16**. 336. DRP. 80 625. 19/4. 93. — I. Zus.-Pat. zu 73 123. 29/1. 93.; vgl. C. **94**. I. 942.)

L. Durand, Huguenin & Co., Hüningen i. E., *Darstellung von substantiven Disazofarbstoffen aus den Kondensationsprodukten von Formaldehyd mit o-Amidophenol und Tolidin, bezw. Dianisidin.* Aus den Tetrazoverbb. der unsymmetrischen Basen, die in der Patentschrift Nr. 74 642 beschrieben sind, erhält man durch Kombination mit Naphtylaminsulfoss. oder Naphtolsulfoss. in der üblichen Weise substantive Baumwollstoffe. Aus der Reihe dieser Verbb. werden folgende technisch wichtige Farbstoffe angeführt:

Kombination der Tetrazoverbindung aus Formaldehyd- { Tolidin / o-Amidophenol } mit α-Naphthionsäure;

Kombination der Tetrazoverbindung aus Formaldehyd- { Dianisidin / o-Amidophenol } mit α-Naphtol-α-sulfosäure.

Der erstere Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade rot, der andere blau. (Patentbl. **16**. 336. DRP. 80 626. 2/11. 93. — II. Zus.-Pat zu 73 123. 29/1. 93.; vgl. C. **94**. I. 942 u. I. Zus.-Pat. zu 80 625 vorstehend.)

Schlufs der Redaktion: den 2. Juli 1895.

Chemisches Central-Blatt.

1895 Band II. Nr. 4. 24. Juli.

Anorganische Chemie.

Berthelot, *Neue Verbindung des Argons: Synthese und Analyse.* Die Rk. des N mit CS_2 veranlafste Vf., die gleichen Verss. mit dem Argon anzustellen. Es wurde dabei viel besser eine Verb. erhalten, als bei der Einw. des Argons auf Bzl. (vgl. **95.** I. 822). — 6,5 ccm reines Argon wurden mit CS_2 zusammen in eine Röhre gebracht und der Einw. der dunklen elektrischen Ladung ausgesetzt. Nach 3 Stdn. waren 11%, nach 4 Stdn. 17% absorbiert. Das nicht absorbierte Gas wurde dann mit neuem CS_2 zusammengebracht, von neuem der Elektrizität ausgesetzt und so allmählich eine Absorption von 56% des Argons erreicht. Die Rk. ist nicht von Fluoreszenzerscheinungen begleitet. — Das Einwirkungsprod. enthält Hg. Aus demselben wurde durch Erhitzen ungefähr die Hälfte des absorbierten Argons zurückgewonnen. — Das regenerierte Argon wurde dadurch als solches charakterisiert, dafs es unter Zusatz von Bzl. der Einw. der dunklen elektrischen Entladung ausgesetzt wurde. Das Argon wurde langsam absorbiert und dabei die früher beschriebene (**95.** I. 868) prächtige, charakteristische Fluoreszenzerscheinung beobachtet. — Durch diesen Vers. ist also der Nachweis geliefert, dafs Argon in eine Verb. eintreten u. aus derselben mit seinen ursprünglichen Eigenschaften regeneriert werden kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1316—19. [17/6.*].) HESSE.

C. Runge u. **F. Paschen**, *Ist das Helium auf unserer Erde gefunden?* Vff. halten die Identität der Heliumlinie im Spektrum des aus Cleveït entwickelten Gases mit der Heliumlinie des Sonnenspektrums, deren Wellenlänge von ROWLAND genau bestimmt ist, für nicht erwiesen. Abgesehen davon, dafs die Messungen von CROOKES mit denen von ROWLAND um 0,4 differieren, wird durch eine äufserst sorgfältige neue Messung der Cleveïtlinie mittels eines grofsen ROWLAND'schen Konkavgitters von 6,4 m Krümmungsradius festgestellt, dafs dieselbe doppelt ist und aus einer sehr hellen und einer schwächeren Linie besteht, deren Wellenlängen bei 5875,883, bezw. 5876,206 liegen (Maximalfehler 0,025), während die Heliumlinie der Sonne bei 5875,982 liegt. (Chem.-Ztg. **19**. 997—98. 29/5.) MEYER.

Berthelot, *Über die Verbindung des freien Stickstoffs mit den Elementen des Schwefelkohlenstoffs.* Diese Verb. findet unter dem Einfluſs der Elektrizität statt. Läfst man durch N und CS_2, welche sich in einer Mefsröhre über Hg befinden, den elektrischen Funken schlagen, so wird nach 6 Stdn. $^1/_6$ des Vol. des N absorbiert. Gleichzeitig bilden sich Quecksilberverbb., und zwar nach der Gleichung:

$$2CS_2 + 2N + Hg = (CS_2N)_2Hg.$$

Bei der Einw. der dunklen elektrischen Entladung sind die Resultate noch besser. Nach genügend langer Zeit wurde eine vollständige Absorption des N erhalten. Durch Erhitzen auf ca. 500° liefs sich ein Teil des N wieder austreiben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1315—16. [17/6.*].) HESSE.

W. R. E. Hodgkinson und **N. E. Bellairs**, *Notiz über einige Reaktionen von Ammonsalzen.* Es wurde die Einw. verschiedener Metalle auf das Nitrat und Sulfat von Ammonium unmittelbar über dem F. der letzteren geprüft. Kupfer greift das

Salz sofort unter Entwicklung von etwas Wasserstoff und NH_3 an; erhält man die Temperatur unter 160°, so hinterbleibt ein Gemisch von Kupfersulfat oder -nitrat neben einem Überschuſs der Ammonsalze, während W. und beim Sulfat etwas Ammonsulfit entweichen. Nickel u. Kobalt wirken ähnlich, geben aber weniger Wasserstoff und mehr Sulfit. Quecksilber greift die Salze langsamer an. Am lebhaftesten sind die Rkk. von Silber und Palladium; die Menge des durch Silber entwickelten NH_3 ist nahezu der des gelösten Silbers äquivalent. Während Silber nur in reines Nitrat oder Sulfat übergeht, bildet Palladium ein Palladammoniumsalz. Die Menge des entwickelten Ammoniaks ist oft kleiner als dem Äquivalent des gebildeten Salzes entspricht. Silber l. sich im Ammonsulfat leichter als in reiner Schwefelsäure, vermutlich wegen der Löslichkeit des entstehenden Salzes in dem überschüss. Ammonsulfat. (Chem. News **71**. 280. 7/6.; London Chem. Soc. [16/5.*].) BODLÄNDER.

Tassilly, *Über einige basische Halogenverbindungen der Erdalkalimetalle.* 1. *Strontiumoxybromid* entsteht durch Kochen einer Lsg. von 300 g Strontiumbromid in 250 ccm H_2O mit 30 g pulverisiertem Strontian, Filtrieren und Abkühlen in schönen Prismen, $SBr_2.SrO.9H_2O$. — 2. *Strontiumoxyjodid*, in gleicher Weise erhalten, feine Nadeln, $2SrJ_2.5SrO.30H_2O$. — 3. *Bariumoxybromid* wurde durch allmählichen Zusatz von 30 g Barythydrat zu einer h. Lsg. von 300 g $BaBr_2$ in 330 ccm H_2O, kurzes Erhitzen der Lsg. und Abkühlen des Filtrats in feinen Nadeln, $BaBr_2.BaO.5H_2O$, dargestellt. — 4. *Bariumoxyjodid*, eine in der Kälte gesättigte Lsg. von Baryt wird mit dem gleichen Gewicht kryst. BaJ_2 versetzt, gekocht, filtriert u. die Lsg. abgekühlt. Das Oxyjodid, $BaJ_2.BaO.9H_2O$, krystallisiert in farblosen Prismen. — Die thermochemischen Unterss. dieser Verbb. sollen später mitgeteilt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1338—40. [17/6.*].) HESSE.

A. Recoura, *Über die molekularen Umwandlungen der Chromihydrate.* Vf. hat früher (**92**. I. 274. 617; **93**. II. 255. 414; **95**. I. 872) gezeigt, daſs die beiden verschiedenen Varietäten der Chromihydrate sich durch ihre verschiedene Sättigungskapazität durch SS. unterscheiden: 1. Das normale Chromihydrat entsteht beim Fällen eines normalen Chromsalzes durch Alkali, dasselbe ist charakterisiert durch seine Fähigkeit, 6 Mol. HCl unter Entw. von 41,4 = 6 × 6,9 Cal. Wärme zu binden. Demselben kommt also die Formel $Cr_2(OH)_6$ + aq. zu. — 2. Chromihydrat aus grünen Lösungen entsteht, wenn Alkali zu einer durch Kochen grüngefärbten Chromsalzlsg. zugesetzt wird. Dasselbe kann nur 4 Mol. HCl binden, hat also die Formel $Cr_2O.(OH)_4$ + aq. — *Verminderung der Sättigungskapazität des Chromihydrats.* Vf. hat nachgewiesen, daſs die Sättigungskapazität der Chromihydrate für SS. noch geringer u. sogar gleich Null werden kann. Zu diesem Zweck wurde das ausgefällte, normale Chromihydrat durch NaOH wieder gel. (18 NaOH auf 1 Mol. $Cr_2(OH)_6$) und diese Lsg. eine bestimmte Zeit (T) stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird die NaOH durch eine äquivalente Menge HCl neutralisiert, wodurch ein modifiziertes Hydrat ausgefällt wurde. Es wurde dann die Wärmemenge q gemessen, welche sich bei Zusatz von 6 Mol. HCl entwickelt, und dadurch die Säuremenge konstatiert, welche das Hydrat zu binden vermag. Es wurden folgende Werte für q bei den verschiedenen Zeiten gefunden:

T =	0	10 Min.	1 Stde.	2 Stdn.	4 Stdn.
q =	41.4 Cal.	15,8	11,6	7,8	5,7
T =	7 Stdn.	24 Stdn.	7 Tage	30 Tage	60 Tage
q =	4,8	3,5	2,4	1,5	1 Cal.

Die Neutralisationswärme des durch die NaOH modifizierten Chromihydrats vermindert sich also im Verlauf von 60 Tagen von 41,4 Cal. bis auf 1 Cal.

Vf. beweist nun, daſs nach Verlauf von 10 Min. das Chromihydrat nur noch 3 Mol. HCl, nach $1^1/_4$ Stdn. nur noch 2 Mol. u. nach 3 Stdn. nur noch 1 Mol. HCl fixieren kann. Die sechsatomige Base hat sich nach 3 Stdn. also in eine einatomige verwandelt. Diese Umwandlung beruht auf einer fortschreitenden Anhydrisierung der sechs Hydroxylgruppen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1335—38. [17/6.*].) HESSE.

Henri Moissan, *Darstellung und Eigenschaften von reinem, geschmolzenem Molybdän.* Vf. hat früher (**93**. II. 193) durch Erhitzen im elektrischen Ofen aus Molybdänoxyd und Kohle ein C-haltiges Molybdän erhalten. Zur Darst. von reinem Molybdän muſs ein Überschuſs des Oxyds angewandt werden. 300 g MoO_2, nach der Methode von BUCHOLZ dargestellt, werden mit 30 g Zuckerkohle gemischt und im Kohlentiegel 6 Min. lang durch einen Strom von 800 Amp. u. 60 Volt erhitzt. Die M. ist dann nicht ganz geschmolzen, und man erhält das Molybdän auf diese Weise leicht rein. Bei längerem Erhitzen tritt eine Verb. mit C ein. — Die Eigenschaften des erhaltenen reinen, geschmolzenen Molybdäns wurden eingehend untersucht. Vf. schlieſst aus seinen Unterss., daſs das reine Molybdän, D. 9,01, hämmerbar ist, wie Eisen. In der Kälte kann man dasselbe feilen, in der Wärme schmieden. Mit Kohlenpulver wird es cementiert, der durch Härten gewonnene Stahl ist härter als das reine Molybdän. Mit überschüssigem C erhitzt, bildet das Molybdän das Carbid Mo_2C. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1320—26. [17/6.*].) HESSE.

L. A. Hallopeau, *Über die sauren Ammoniumnatriumwolframate.* Bei tropfenweisem Zusatz von NH_3 zu einer kalten, konz. Lsg. von Natriumparawolframat, $12WO_3.5Na_2O + 28H_2O$, bildet sich ein kryst. Nd., der durch Umkrystallisation aus W. in kleinen Krystallen von der Formel $16WO_3.3Na_2O.3(NH_4)_2O + 22H_2O$ erhalten wird. Aus den Mutterlaugen erhält man die Verb. $12WO_3.4Na_2O.(NH_4)_2O + 25H_2O$, farblose, hexagonale Prismen, sll. in W. Über 100° zers. sich beide Verbb. unter Bildung eines schwarzen Rückstandes, welcher eine N-Verb. des W. enthält. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1343—45. [17/6.*] Allg. Lab. d. Sorbonne.) HESSE.

A. Joly und **E. Leidié**, *Einwirkung der Würme auf die Alkalidoppelnitrite der Platinmetalle: Iridiumverbindungen.* Die früheren Unterss. (**91**. II. 225; **94**. I. 671) werden auf Iridiumverbb. ausgedehnt. Die Verhältnisse sind hier schwieriger. — Bei Zusatz von Natriumnitrit zu Natriumiridiumchlorid erhält man keinen Nd., da das Doppelnitrit zu ll. in W. ist. — Um das *Iridiumkaliumnitrit* darzustellen, wird eine verd. wss. Lsg. von Iridiumnatriumchlorid mit HCl schwach angesäuert u. $NaNO_2$ unter Erhitzen auf 100°, bis dasselbe nicht mehr entfärbt wird, zugesetzt u. die Lsg. bis zur Entfernung der nitrosen Dämpfe gekocht. Nach dem Abkühlen wird durch Zusatz von KCl das Doppelnitrit gefällt, mit k. W. gewaschen und bei 100—105° getrocknet. Das Doppelsalz beginnt bei 300°, sich zu zersetzen, beim Erhitzen auf 440° im Vakuum ist die Zers. vollständig, die entweichenden Gase bestehen aus 96—97% NO und 3—4% N. Der Rückstand ist ein schwarzes Pulver, welchem durch W. KCl, KNO_2 und KNO_3 entzogen werden kann. Der Rückstand ist ein Gemisch von zwei Verbb., denen wohl die Formel $(IrO)_6O_5(OK)_2$ zukommt. Die Zers. des Doppelnitrits kann ausgedrückt werden durch die Gleichung:

$$3[Ir_2(NO_2)_{12}K_6] = (IrO)_6O_5(OK)_2 + 8KNO_2 + 8KNO_3 + 19NO + N.$$

Bei höherer Temperatur erhält man ein Zersetzungsprod. des Nitrats von der Formel $12IrO_2.K_2O$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1341—43. [17/6.*].) HESSE.

Organische Chemie.

R. Lespieau, *Über einige Derivate der Bromide von Verbindungen mit drei Kohlenstoffatomen. 1.2.3-Tribrompropylen*, $CHBr{=}CBr{-}CH_2Br$. Diese früher (**92**. I. 977) dargestellte Verb. ist eine farblose, die Augen reizende Fl., K_{10}. 89—90°,

K_{20}. 110—112°, Molekulargewicht 282—284 (berechnet 279). — *1.3-Dibrom...* $CBr{\equiv}C{-}CH_2Br$, farblose Fl., durchdringender Geruch, K_{15}. 52—55°, wurde ... Einw. von trockenem KOH auf 1.2.3-Tribrompropylen erhalten. — *1.2.3-Tribrom... methylpropan.* Durch Addition von 2 Atomen Br an $CH_2{=}CBr{-}CH_2OCH_3$ erhalt... $K_{3,5}$. 118—119°, farblose Fl., campherartiger Geruch, D_0. 2,229. — *1.2-Dibrom... methylpropylen*, $CHBr{=}CBr{-}CH_2OCH_3$, entsteht bei Einw. von Natriummethyl... auf das vorige Bromid, farblose Fl., äth. Geruch, D_0. 1,903, K_{745}. 175—177°. ... Einw. von A. und Zinkstaub entsteht Oxymethylallylen. Br wird schwer addiert. — 1. *Bromoxymethylallylen*, $CBr{\equiv}C{-}CH_2{-}OCH_3$, entsteht bei gemäfsigter Rk. v... KOH auf Dibromoxymethylpropylen als farblose Fl., K_{20}. 40°, K_{740}. 125—126°, ... flüchtig. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 629—32. [25/4.*].) HERZ.

E. Welander, *Über Undekanon- und Undekanoximsäure. Undekols.* stellt ... einfach dar durch zehnstündiges Erhitzen des Undecylensäurebromids mit achtfach... Menge konz. wss. Lsg. von Kali im offenen Gefäfs bei 180° im Ölbade. *Undek... säureäthylester*, $C_{11}H_{17}O_2.C_2H_5$, entsteht durch Einleiten von Salzsäuregas in ... alkoh. Lsg., bildet ein Öl, K_{40}. 197°. *Undekanonsäure*, $CH_3.CO.[CH_2]_8.CO_2H$ (?), ... steht durch Behandeln von 1 Tl. Undekols. mit 5 Tln. engl. H_2SO_4, die mit 1... H_2O verd. worden ist; l. in Bzl. u. A., F. 49°. *Undekanoximsäure*, $CH_3.C(:NOH).[CH_2]_8.CO_2H$ ... wird erhalten, wenn man 1 Mol. Undekanons. in Soda (3 At. Na) löst, mit salzsau... Hydroxylaminlsg. 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, mit HCl fällt und mit ... aufnimmt. Die S. ist ein nicht erstarrendes Öl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 14... bis 1450. 24/6. [13/6.] Berlin. Organ. Lab. d. techn. Hochsch.) HAEFCKE.

R. Nasini u. **G. Gennari**, *Anomalie in der Rotationsdispersion der Äpfelsäu...* Vff. unterss. in einer sehr ausführlichen Arbeit unter Anwendung der von LANDO... beschriebenen Methode zur Best. der Rotationsdispersion mit Hilfe von Strahl... filtern diese Verhältnisse bei der Äpfels. In mehreren Tabellen sind das spezifisch... Drehungsvermögen wss. Lagg. der S. in verschiedenen Konzentrationen und bei v... schiedenen Temperaturen, der Einfluſs der Bors., der Einfluſs verschiedener Lösung... mittel auf diese Erscheinung, das spezifische Drehungsvermögen des Natriumsalz... dieser S. in verschiedenen Konzentrationen u. die Dispersionskoeffizienten zusamm... gestellt. Vff. glauben, daſs man sich keine Substanz vorstellen kann, welche gröſs... Anomalien zeigt als die Äpfels. Wegen der Einzelheiten muſs auf das Original v... wiesen werden. (Gaz. chim. ital. **25**. I. 417—38. 4/6. [12/5.] Padua. Chem. Univ. Institut.) FROMM.

L. Edeleanu und **Al. Zaharia**, *Einwirkung von Chloral auf die Oxysäuren ... Gegenwart von Schwefelsäure.* Nach WALLACH verläuft diese Rk. nach folgender Gleichung:

$$R.CH(OH).COOH + CCl_3COH + H_2SO_4 = \begin{matrix} R.CHO \\ | \\ COO \end{matrix}\!\!>\!CHCl_3 + H_2O + H_2SO_4$$

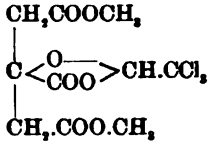
Vff. haben diese Rk. auf die esterifizierten SS. ausgedehnt. Mit Trichlormilch... säureäthylester entstand nach der Gleichung:

$$CCl_3.CHOH.COOC_2H_5 + CCl_3.CHO + H_2SO_4 = \begin{matrix} CCl_3.CHO \\ | \\ COO \end{matrix}\!\!>\!CHCl_3 + SO\!<\!\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OH \end{matrix}$$

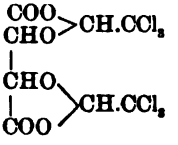
eine Verb. F. 114—115°. Die Äthylschwefels. zerfällt bei Ggw. von W. in H_2SO_4 und A., welcher durch die Jodoformrk. nachgewiesen wurde. — Das mit Citronen-

säureester in gleicher Weise entstehende Prod. von der Formel I. hat F. 73°. — Mit Weins. erhielt WALLACH das Dichloralid von der Formel II.

I.



II.



Aus dem Methylester konnte nur ein öliges Prod., dessen Analyse auf ein Monochloralid stimmte, erhalten werden. Mit Phenylhydrazin reagiert das Öl mit grofser Heftigkeit unter Bildung eines Gemisches schwer trennbarer Substanzen. (Buletinul Societătii de Sciente fizice di Bucuresci România **4**. 13—15.) HESSE.

L. Simon, *Übersicht der neueren Arbeiten über die Zuckerarten.* (Forts. zu **95**. I. 1114.) (Mon. scient [4.] **9**. I. 332—39. Mai.) MUHLERT.

Tanret, *Modifikationen der Zuckerarten, deren Rotationsvermögen in wässeriger Lösung schwankt.* Vf. hat die früher mit Glucose angestellten Unterss. (S. 25) auf andere Zuckerarten ausgedehnt. Mit Milchzucker erhielt er zwei kryst. Modifikationen, die β-Verb. mit $[\alpha]_D = +55°$ und die γ-Verb., $[\alpha]_D = +34°$. Galaktose, Isodulcit, Arabinose, Xylose und Maltose ergeben nur die β-Modifikation. α-Isodulcit hat F. 110°, β-Isodulcit F. 93°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 625. [24/5.*].) HESSE.

Augustus E. Dixon, *Substitutionsderivate des Harnstoffes und Thioharnstoffes.* Es wurden folgende teilweise neue Körper rein bereitet, u. ihre Eigenschaften wurden festgestellt. *Trimethylthioharnstoff*, dicke, zugeschärfte Prismen, sll. in W., A. und Chlf.; wird durch Silber, aber nicht durch alk. Bleilösung entschwefelt, F. 87—88°. *Tribenzylthioharnstoff*, silberglänzende Prismen, F. 114,5—115,5°, unl. in W., wl. in A., ll. in Chlf. und Bzl., zers. sich bei der Destillation. *Phenyl-m-tolylthiocarbamid*, $C_6H_5NH.CS.NH.C_6H_4.CH_3$, glasglänzende Prismen, unl. in W., l. in A., Ä., Aceton, F. 91—92°. *o-p-Ditolylthiocarbamid*, $CS(NH.C_6H_4.CH_3)_2$, harte Prismen, schm. anscheinend ohne Zers. bei 172—173°. *Phenyl-m-xylylthiocarbamid*, weifse Nadeln, F. 125,5—126°, fast unl. in W., wl. in k. A., ll. in Chlf. *p-Tolyldibenzylthioharnstoff*, $CH_3.C_6H_4N:C(SH)N(C_6H_5.CH_2)_2$, kurze, dicke Prismen oder lange, dünne Nadeln, F. 145—146°, wird durch ammoniakalische Silbernitratlsg. nur beim Kochen entschwefelt und gar nicht durch alk. Bleilsg. *Isobutylharnstoff*, wallratähnliche Nadeln, die bei der Reibung stark elektrisch werden, F. 140,5—141,5°, ll. in W. und A. *Sekundärbutylharnstoff*, breite, flache Nadeln, ll. in W., A. und h. Aceton, F. 169—170°. *Di-isobutylharnstoff*, $CO(NHC_4H_9)_2$, wurde aus dem entsprechenden Thiocarbamid und Silbernitrat bereitet und bildet weifse Nadeln vom F. 135—136°. *Di-sekundärbutylharnstoff*, aus Sekundärbutylurethan und Sekundärbutylamin, perlmutterglänzende, flache Nadeln vom F. 137—138°. *ab-Methylphenylharnstoff*, $CH_3NH.CO.NHC_6H_5$, breite, weifse Prismen, wl. in h. W., schm. ohne Zers. bei 150,5—151,5°. *ab-Sekundärbutylphenylharnstoff*, krystallisiert aus A. in grofsen Prismen, schm. ohne Zers. bei 155,5—156,5°, unl. in h. W. *ab-Phenyl-m-tolylharnstoff* und *ab-Phenyl-p-tolylharnstoff*, weifse Nadeln vom F. 173—174°, resp. 212—213°. *ab-o-p-Ditolylharnstoff*, biegsame, bei 263—264° schm. Nadeln. *ab-Äthylbenzylharnstoff*, lange, seidenartige Prismen, die bei der Reibung sehr elektrisch werden, F. 104—105°. *ab-Benzyl-o-tolylharnstoff*, kleine, glasglänzende Prismen, F. 188—188,5°, unl. in W. *ab-Benzyl-m-tolylharnstoff*, biegsame, silberglänzende Nadeln, unl. in W., ll. in h. Weingeist, F. 158,5—159°. *Methylphenylbenzylharnstoff*, $CH_3HN.CO.C.(C_6H_5)(C_6H_5.CH_2)$, aus dem entsprechenden Thioharnstoff und Silbernitrat, tritt in perlmutterglänzenden,

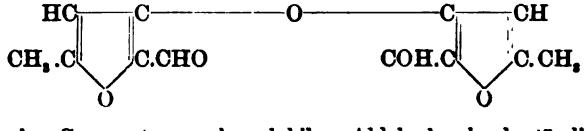
weifsen, bei 107,5—108,5° schm. Nadeln auf, ist unl. in W., sll. in A., Ä. und Chlf. *a b-Allylphenylharnstoff*, schm. bei 114,5—115,5°, nicht, wie MALY angiebt, bei 96 bis 97°. Der Vf. schlägt eine Erweiterung der Nomenklatur vor, um dieselbe noch bestimmter zu machen. (Chem. News **71**. 280. 7/6.; London Chem. Soc. [16/5.*].) BODLÄNDER.

Joseph Kiermayer, *Über ein Furfurolderivat aus Lävulose.* DÜLL fand, daſs bei Einw. von Oxalsäure auf Inulin unter erhöhtem Druck ein Furfurolderivat entsteht (**95**. I. 534). Vf. hat Darst. und Eigenschaften dieses Körpers näher studiert. In 30%iger wss. Lsg. wird Rohrzucker mit 0,3% Oxalsäure 3 Stunden bei 3 Atm. erhitzt. Die hierbei entstehende Dextrose bleibt fast unangegriffen. Die braune Reaktionsfl. scheidet nach dem Neutralisieren mit kohlens. Kalk auf Zusatz von Bleiessig den gröfsten Teil der Verunreinigungen ab. Der Aldehyd wird durch Ä. oder Essigester ausgeschüttelt. Derselbe bildet einen farblosen, in W., A., Essigster u. Ä. l., an der Luft gelb werdenden Sirup, der auch bei vermindertem Druck nicht unzersetzt destilliert werden kann. Anilinacetat giebt eine ähnliche Farbreaktion wie beim Furfurol; Thymol und Schwefels. giebt eine intensiv scharlachrote, Phloroglucin eine tiefrote Färbung. Gegen ammoniakal. Silberlsg. und FEHLING'sche Lsg. zeigt der Aldehyd starke Reduktionsfähigkeit. Die Bildung aus Lävulose durch Wasseraustritt vollzieht sich nach der Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 - 3H_2O = C_6H_6O_3.$$

Nach Bildung und Verhalten ist das Produkt als *β-Oxy-δ-methylfurfurol*, HOC=C.CHO
| >O , zu bezeichnen. Von Derivaten wurden folgende dargestellt: Das
HC=C.CH_3
Phenylhydrazon, $C_6H_2O_2.NNHC_6H_5$, bildet goldgelbe Krystalle aus A. oder Bzl., F. 138°. — Oxime. Der Aldehyd bildet mit Hydroxylamin zunächst das Oxim der Antiform, F. 77—78°, ll. in W. A. und Ä.; wl. in Chlf., Lgr. und Bzl. Dasselbe geht allmählich in das Oxim der Antiform, F. 108°, über. Letzteres ist weniger ll. als das Isomere. Beim Erhitzen auf 115—120° tritt wieder Rückbildung zum Anti-Aldoxim ein. In derselben Weise gelang es, durch Überschmelzung das Furfur-syn-aldoxim, F. 89°, teilweise in die Antiform umzulagern. Die Oxydation des Aldehyds mit ammoniakalischer Silberlsg. ergiebt *Oxymethylbrenzschleimsäure*, $C_5H_5O_2.COOH$, F. 148°. Farblose Tafeln aus Essigester. Silbersalz, $C_5H_5O_2.COOAg.H_2O$; Kupfersalz, $(C_5H_5O_2.COO)_2Cu$; Calciumsalz, $(C_5H_5O_2.COO)_2Ca$; Benzoylderivat des Aldehyds, $C_6H_5O_2.COC_6H_5$, F. 55°. — Beim Erhitzen des Aldehyds mit Oxalsäure unter 3 Atm. entsteht, wie bereits DÜLL (l. c.) gezeigt hat, Lävulinsäure, deren Bildung aus Oxymethylfurfurol als Wasseraufnahme unter Abspaltung von Ameisens. zu denken ist.

Beim Stehen über Schwefelsäure und bei der Destillation im luftverd. Raum spaltet der Aldehyd W. ab und geht in *Methylfurfuroloxyd* über:

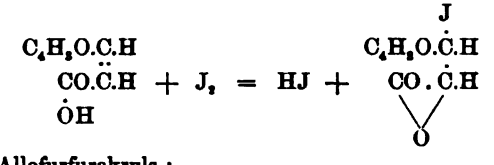


Dieses ist im Gegensatz zu dem labilen Aldehyd sehr beständig. Das Oxyd bildet lange Nadeln, F. 112°; wl. in sd. W. und in Ä., fast unl. in Bzl. und Äg. Es giebt ähnliche Farbenrkk., wie das Oxymethylfurfurol. α-Naphtol giebt schön violette Färbung. Dianilid, F. 124°, in W. unl.; Dihydrazon, F. 139°; Syn-Aldoxim, F. 167—168°. Ein Anti-Aldoxim konnte nicht erhalten werden.

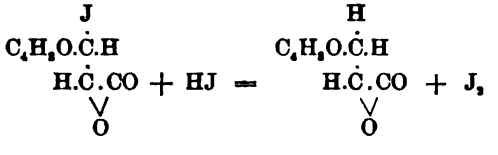
Nach den bisherigen Erfahrungen scheint es, daſs nur die Ketogruppe im Molekül die leichte Bildung von Oxymethylfurfurol ermöglicht, da Lävulose und Sorbinose

dieser Umwandlung unterliegen, während Dextrose und Laktose durch Oxals. unter Druck kaum verändert werden. Da jedoch, wie gezeigt, das Oxymethylfurfurol bei weiterer Einw. von Oxals. in Lävulins. übergeht, so sollte man bei der Bildung der letzteren aus Dextrose und Stärke ebenfalls als Zwischenprod. das Oxymethylfurfurol erwarten. (Chem.-Ztg. **19**. 1003—5. 29/5. München. Gärungs-chem. Lab. der techn. Hochsch.) MEYER.

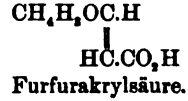
C. Liebermann, *Über die Umlagerung der Allofurfurakrylsäure und Allocinnamylidenessigsäure im Sonnenlicht* (**95**. I. 596). Allofurfurakryls. (F. 103°) gel. in Bzl., wird in direktem Sonnenlicht äufserst langsam zu gewöhnlicher Furfurakryls. (F. 141°) umgelagert, dagegen verläuft die Umlagerung bei Ggw. einer kleinen Menge J je nach Intensität des Sonnenlichtes in 5—30 Min., und die Furfurakryls. (F. 141°) scheidet sich in schönen irisierenden Krystallen ab. Die Mutterlauge enthält gleichfalls die umgelagerte S. in Lsg. Als günstiges Verhältnis für die Umlagerung werden angewandt 0,8 g Allosäure gel. in 10 ccm Bzl. u. 0,05—0,08 g J. Im Dunkeln tritt auch bei andauerndem Erwärmen keine Umlagerung ein. Auerlicht zeigte nach 6 Stdn. keine Wirkung, elektrisches Bogenlicht nach 5—6 Stdn. eine Umlagerung von 33%. Die Wirkung des J ist eine direkt chemische, da die J-freie Lsg. in zugeschmolzenem Glasrohr, unter einer Lsg. von J in Bzl. belichtet, keine Veränderung zeigt. Im Sinne der WISLICENUS'schen Theorie läfst sich diese Umlagerung durch folgendes Schema darstellen:



Drehung zu Allofurfurakryls.:



Wiederherstellung der Carboxylgruppe zu



Furfurakrylsäure.

Nach gleichem Verf. wurde Allozimmts. (F. 68°) binnen 12 Tagen umgelagert (zu 70%), während ohne J erst nach 5 Monaten Ausscheidung von Zimmts. (40%) erfolgte. Am leichtesten reagiert die Allocinnamylidenessigs. (s. Seite 224), binnen einer Minute hatte die Umlagerung sich völlig vollzogen und 92% der gewöhnlichen S. ausgeschieden. Dieser Vers. ist für Vorlesungen sehr geeignet. Allocinnamylidens. lagert sich im diffusen Licht binnen 15—25 Min. um, im elektrischen Bogenlicht (10 Amp.) in 10 Min., im Mg-Licht in 15—20 Min., im Auerlicht in 35 Min.; im Dunkeln fand binnen 6 Tagen nur minimale Umlagerung statt.

Hiernach kann diese Umlagerung aromatischer Alloss. durch Sonnenlicht als allgemeinere Gruppenrk. angesehen werden. Bei einigen Gliedern der Ölsäurereihe wurden bisher in gleicher Richtung negative Resultate erhalten. Eine befördernde Wirkung des J auf den Übergang von Anthracen in Paraanthracen, von Zimmtsäureester in Polyzimmtsäureester wurde nicht beobachtet. Die Benzoljodlsg. des Thymochinons ging nicht in Polythymochinon über, ebenso fand in der analogen Lsg. von

Opianoximsäureanhydrid keine Umwandlung durch Sonnenlicht statt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1443—48. 24/6. [10/6.*] Organ. Labor. der Techn. Hochsch. Berlin.)
SCHMITZ-DUMONT.

R. von Rothenburg, *Zur Kenntnis der Antipyrinsynthese. Herrn F. Stolz zur Antwort.* Polemik ohne neue Versuche. (J. pr. Chem. **51**. 572—74. 6/6. [5/5.] Berlin.)
FROMM.

R. von Rothenburg, *Isomeriefälle in der Pyrazolreihe. Herrn L. Knorr zur Antwort.* Polemik ohne neue Versuche. (J. pr. Chem. **51**. 574—77. 6/6. [5/5.] Berlin.)
FROMM.

R. von Rothenburg, *Zur Kenntnis der Phtaleïnschmelze.* Polemik gegen KNORR ohne neue Versuche. (J. pr. Chem. **51**. 578—80. 6/6. [5/5.] Berlin.)
FROMM.

J. Goldstein, *Über die Addition von aromatischen Basen an Benzal- und Furfuralmalonsäureester.* R. BLANK (**95**. I. 601) beobachtete, daſs der neutrale Benzalmalonsäuremethylester je 1 Mol. Anilin oder Phenylhydrazin zu addieren vermag. Vf. variierte Alkylidenmalonsäureester und Basen. *β-Anilidobenzylmalonsäurediäthylester* (I.) entsteht leicht durch Lösen molekularer Mengen des Esters und des Anilins in sehr wenig Bzl.; unter spontaner Temperaturerhöhung tritt Krystallausscheidung ein. In Bzl. gel. und mit Lg. gefällt, bildet die Verb. seideglänzende Nädelchen, F. 98—100°; unl. in W.; ll. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln auſser Lg. In gleicher Weise erhält man *β-Phenylhydrazidobenzylmalonsäurediäthylester* (II.)

I.
$$C_6H_5.\underset{\dot{N}H.C_6H_5}{CH}.CH(COOC_2H_5)_2$$

II.
$$C_6H_5\underset{\dot{N}H.NH.C_6H_5}{CH}.CH(COOC_2H_5)_2$$

als schöne Prismen, F. 79—80°; unl. in W. u. k. Lg.; in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln ll. Beim Erhitzen über den F. spaltet es sich in Benzylidenhydrazon und Malonsäurediäthylester. In absol. A. gelöst, geben beide Ester mit der berechneten Menge absol. alkoh. Kalilsg. bei gelinder Wärme die Kalisalze der betreffenden S. Das der β-Phenylhydrazidobenzylmalons. ist ein schwach gelbliches, in k. W. ll. Pulver. Aus der wss. Lsg. werden die Salze von Ba, Ca, Pb (alle weiſs) erhalten. Ag- und Cu-Salze dagegen nicht. Das Kalisalz der β-Anilidobenzylmalons. bildet weiſse Nädelchen; ll. in W. Aus ihm werden erhalten die Salze von Ag, Ba, Ca (alle weiſs), Cu (bläulich). Beide SS. existieren nicht frei. — In der oben beschriebenen Weise wurden ferner dargestellt *β-p-Toluidobenzylmalonsäurediäthylester*, weiſse Nadeln, F. 80—82°, u. *β-o-Toluidobenzylmalonsäurediäthylester* (III.). Letzterer bildet durchsichtige Prismen, F. 67,5°. Durch Zusammenbringen molekularer Mengen

III.
$$C_6H_5.\underset{CH_3.C_6H_4.\dot{N}H}{CH}.CH(COOC_2H_5)_2$$

IV.
$$\begin{array}{l} CH\ .\ C\text{—}\ \text{—}CH.CH(COOC_2H_5)_2 \\ \ddot{C}H\quad \ddot{C}H\quad \dot{N}H.C_6H_5 \\ \quad\ \diagdown\ \diagup \\ \quad\ \ O \end{array}$$

von Anilin und Furfuralmalonsäurediäthylester, am besten in absol. Ä., erhält man *β-Anilidofurfuralmalonsäurediäthylester* (IV.). Erst nach Tagen entstehen schöne, durchsichtige Prismen, F. 72—73°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1450—55. 24/6. [13/6.] Berlin. Organ. Labor. d. techn. Hochsch.)
HAEFCKE.

A. Haller, *Einwirkung von Phenylisocyanat auf Campholsäure, Campholcarbonsäure und Phtalsäure.* Bei der Einw. von Phenylisocyanat auf Monocarbonss. bilden sich Anilide, bei derselben Rk. mit Dicarbonss. entstehen bei o-Stellung der COOH-

Gruppen (Bernsteins., o-Phtals.) *Phtalimide*, bei anderen, wie bei der Camphersäure *Dianilide*. — Vf. hat diese Rk. auf andere Säuren ausgedehnt. — *Campholsäure*, $C_{10}H_{18}O_2$; unter 100° bildet dieselbe beim Erhitzen mit Phenylisocyanat Campholsäureanhydrid, F. 50°, bei 150—160° entsteht neben CO_2 ein braunes Prod., welches neben Anilin das Campholsäureanilid, $C_{10}H_{17}O_2.NH.C_6H_5$, F. 90—91°, enthält. Alle Versa., aus der Camphols. eine dem Phenylurethan des Benzoins entsprechende Verb. $C_8H_{17}<\begin{matrix}CO—NH.C_6H_5\\CO\end{matrix}$ zu erhalten, scheiterten. Die Camphols. verhält sich dem Phenylisocyanat gegenüber also wie eine Monocarbonsäure.

Hydroxycamphocarbonsäure oder Campholcarbonsäure, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2.COOH\\COOH\end{matrix}$; ein dem Camphersäureanhydrid entsprechendes Anhydrid zu gewinnen, gelang nicht. Beim Erhitzen von Hydroxycamphocarbons. mit Phenylisocyanat bis zum Aufhören des Entweichens von CO_2 erhält man eine gelbbraune, harte M., welche mit einer Mischung von Ä. und PAe. gewaschen und aus Chlf. umkrystallisiert wird, wodurch das Dianilid, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2—CO.NH.C_6H_5\\CO—NH.C_6H_5\end{matrix}$, der Hydroxycamphocarbonsäure, Nadeln, F. 222—223°, wl. in k. A., unl. in PAe., erhalten wird. Beim Erhitzen des Dianilids mit alkoh. KOH entsteht *Phenylamidohydroxycamphocarbonsäure* (I.), F. 203°. — Die isomere Modifikation (II.) konnte nicht erhalten werden.

I. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2—COOH\\CO.NH.C_6H_5\end{matrix}$ II. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2—CO.NH.C_6H_5\\COOH\end{matrix}$

Iso- und Terephtalsäure. Bei der Einw. von Carbanil auf o-Phtalsäure finden folgende Rkk. statt:

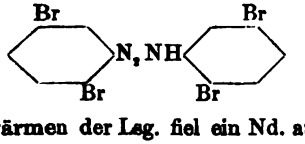
$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + 2CO.N.C_6H_5 = CO_2 + C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O + CO<\begin{matrix}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{matrix} =$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH.C_6H_5 + CO_2 + C_6H_5NH_2.$$

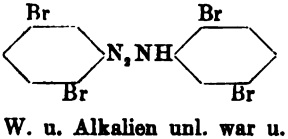
Das zuerst entstehende Phtalsäureanhydrid reagiert weiter unter Bildung von Phenylphtalimid. — Die Isophtals. bildet beim Erhitzen mit Phenylisocyanat auf 150—160° C. *Isophtalsäuredianilid*, F. 250°, l. in kochendem Eg. — Die Terephtals. wird durch Erhitzen mit Phenylisocyanat auf 210° nicht verändert. — Die Rk. soll auf Oxyss., Amidoss., Phenolss., Phenolätherss. etc. ausgedehnt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1326—29. [17/6.*].) HESSE.

Raphael Meldola und **Ernest R. Andrews**, *Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Dibromanilin, $C_6H_3BrBr.NH_2$* = 1 : 4 : 2. Die Vff. haben gefunden, daſs Dihaloidderivate des β-Naphtylamins durch Behandlung mit salpetriger S. in essigsaurer Lsg. und in Ggw. eines Überschusses von konz. H_2SO_4 unter Elimination eines Halogenatoms in Diazoxyde übergeführt werden. Um zu prüfen, ob Benzolderivate ähnlich reagieren, wurde p-Dibrombenzol nitriert und durch Zinn u. Salzs. in alkoh. Lsg. reduziert. Die Reduktion gelingt nicht durch Zinkstaub und Essigs. Das Dibromanilin, F. 51—52°, wurde mit salpetriger S. in Eg. u. H_2SO_4 behandelt.

I.



II.



Beim Erwärmen der Lsg. fiel ein Nd. aus, der in W. u. Alkalien unl. war u. aus Bzl. in bräunlichen Nadeln vom F. 234—235° krystallisierte. Die Verb. ist eine Diazo-

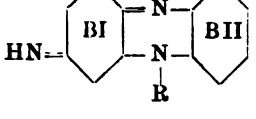
amidoverb. der Formel I. oder II. Es gelingt nicht, die Verb. in einen Amidoazokörper überzuführen. Bei Behandlung mit Anilin und Anilinchlorhydrat entsteht Dibromanilin. Auch Dibromanilin u. Tribromanilin geben kein Triazoxyd. (Chem. News **71**. 279. 7/6; London Chem. Soc. [16/5.*].) BODLÄNDER.

L. Edeleanu u. **Enescu**, *Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Trihalogenphenole.* Löst man 1.3.5-Trichlorphenol und Nitrosodimethylanilin in w. PAe. auf, so bildet sich ein Nd., F. 90—91°, ein Additionsprod. von 2 Mol. Phenol + 1 Mol. Nitrosodimethylanilin, sehr unbeständige Verb., welche durch verd. HCl in Trichlorphenol und Nitrosodimethylanilinchlorhydrat zers. wird. Lsgg. des Salzes sind grün gefärbt. — Bei höherer Temperatur (K. des A.) verläuft die Rk. anders, es entsteht Azoxydimethylanilin. — Das mit Tribromphenol erhaltene Additionsprod. von 2 Mol. Phenol und 1 Mol. Nitrosodimethylanilin krystallisiert aus PAe. in blauvioletten Krystallen, F. 89—90°, mit ähnlichen Eigenschaften, wie die des Trichlorproduktes. Bei erhöhter Temperatur, beim Kochen der beiden Prodd. in alkoh. Lsg., entsteht auch hier Azoxydimethylanilin. — Das Additionsprod. mit Trijodphenol wurde noch nicht rein erhalten. Anders verläuft die Rk. mit hydroxylierten Halogenphenolen. Bei der Einw. von Trichlorresorcin auf Nitrosodimethylanilin entsteht ein Additionsvon je 1 Mol. der beiden Verbb., aus Bzl. violette Krystalle, F. 120°.

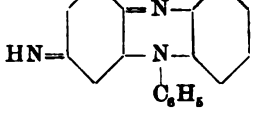
Vff. erwähnen noch das Entstehen einer neuen Verb. bei der Darst. von Trijodphenol durch Einw. von Jod auf die alk. Lsg. des Phenols. Bei Zusatz von Säure zu dieser Lsg. erhält man neben Trijodphenol ein in Alkali unl. Prod., swl. in A., Chlf., Bzl.; ll. in CS_2. Aus letzterem als blaues Pulver erhalten, F. 215—220°, dessen Zus. noch nicht festgestellt werden konnte. (Buletinul Societătii de Sciente fizice Bucuresci-România **4**. 15—19. Organ. Lab. d. Fakultät d. Wissensch.) HESSE.

Otto Fischer u. **Eduard Hepp**, *Studien in der Indulingruppe* V. (**93**. I. 475.) *I. Benzolinduline.* Diese Körper leiten sich vom Schema I. ab, in welchem R jedes Alkoholradikal (Methyl, Äthyl, Phenyl etc.) sein kann und wegen seiner Stellung mit meso bezeichnet wird. Das niedrigst substituierte, leicht darzustellende Indulin ist das *meso-Phenylindulin* (II.), $C_{18}H_{15}N_3$ (F. 203—204° statt 215°), rötlichbraune, flache Spieße, meist in Büscheln; im auffallenden Licht bläulich metallglänzend, im durchfallenden rot; gepulvert rot; aus Ligroin und etwas Bzl.; unl. in W.), welches früher als Nebenprod. der Amidoazobenzolschmelze gewonnen, jetzt durch Umlagerung des Aposafranins (**93**. II. 437; Lsg. in engl. H_2SO_4 grün, in rauchender Schwefels. braunrot), resp. durch Erhitzen (Wasserbad) des salzsauren oder schwefelsauren Salzes mit Anilin (zwei- bis dreifache Menge) dargestellt wird.

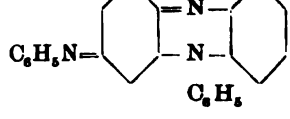
I.



II.



III.



In kleinen Mengen bildet sich hierbei infolge Phenylierens primär entstandenen Indulins, $C_{18}H_{18}N_2$, das *Phenylindulin* (III.), $C_{24}H_{17}N_3$ (F. 231°).

Salze des *meso-Phenylindulins* (l. in W., rosafarben ohne Fluoreszenz): 1. *Salzsaures Salz*, $C_{18}H_{15}N_3HCl$ (grünschimmernde Nadeln aus A. mit etwas HCl). — 2. *Nitrat*, $C_{18}H_{15}N_3HNO_3$ (grüne Spieße aus A.).

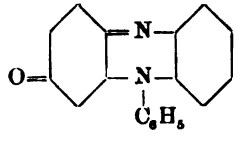
Bei der Spaltung mit Eg. und Salzs. resultiert aus dem Indulin $C_{18}H_{15}N_3HCl$ das *Benzolindonhydrat* (**92**. I. 206). Die Spaltung in alkal. Lsg. führt zu *Benzolindon* (IV.), $C_{18}H_{12}N_2O$ (Lsg. in A. braunrot; Lsg. in H_2SO_4 grün, beim Verdünnen mit W. violettrot).

Obiges *Phenylindulin* (III.), $C_{24}H_{17}N_3$ (F. 231°, derbe, bläulich schimmernde Krystalle aus Methylalkohol), entsteht als Hauptprod. beim direkten Erhitzen (150 bis 160°) von Aposafranin mit Anilin.

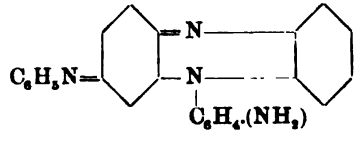
Das *Amidophenylindulin* (Phenyl-meso-amidophenylindulin) (V.), $C_{24}H_{18}N_4$ (F. 150°, messinggläzende Prismen aus Bzl.), welches lediglich durch Oxydation des Gemenges von Phenylendiamin und Anilin gebildet wird, enthält sicher eine primäre Amidogruppe, da sich dasselbe diazotieren läßt u. auch andere nur primären Aminen zukommende Eigenschaften besitzt. Mit Essigsäureanhydrid liefert dasselbe eine Monoacetylverb., $C_{18}H_{17}N_4(COCH_3)$ (F. 160°; erweicht bei ca. 150°, grünschillernde Krystallwarzen aus Bzl. und etwas Lg.).

Bei der Spaltung in alkal. Lsg. liefert das Amidophenylindulin zwei Körper, nämlich *Oxyphenylindulin* (VI.) und das *asymmetrische Oxybenzolindon* (VII.), $C_{18}H_{12}N_2O_2$ (metallglänzende Krystalle von bronzefarbenem Tone; Lsg. in A. rot; Lsg. in konz. H_2SO_4 bräunlichrot, beim Verd. rot; Fluoreszenz neutraler Lsg. schwach grünlich; Lsg. in Alkali rot). Mit Benzaldehyd giebt Amidophenylindulin die *Benzylidenverbindung*, $C_{31}H_{22}N_5$ (F. 261—262°, Nädelchen mit grünem Reflex: Lsg. tiefrot; rot durchscheinend), mit Salicylaldehyd die *o-Oxybenzylidenverbindung*, $C_{31}H_{22}N_4O$ (dunkelbraune Blättchen mit schwachem Metallschimmer; Lsg. in Benzolalkohol tief bordeauxrot; rotgelb durchscheinend.

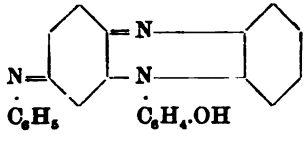
IV.



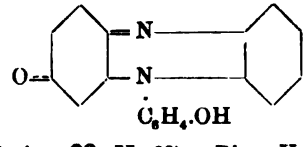
V.



VI.

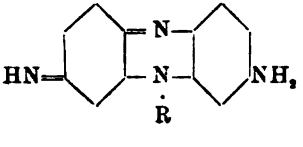


VII.

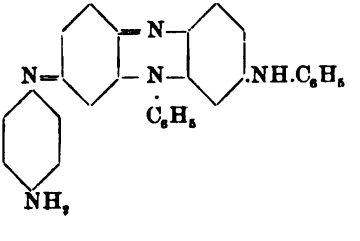


II. *Symmetrische Induline* (Mauveïne, Indazine, **93**. II. 69). Diese Verbb. besitzen die Amidogruppen zu einem bestimmten Azinstickstoff beiderseits in der Para-Stellung und stehen zu den Safraninen in derselben Beziehung wie das Indulin, $C_{18}H_{12}N_2$, zum Aposafranin. Zu diesen symmetrischen Derivaten gehören die Mauveïne und Indazine. Sie leiten sich alle von dem Schema VIII. ab. Bekannt sind von ihnen das Phenyl-meso-phenyl-sym.-indulin (Phenomauveïn), $C_{24}H_{18}N_4$, u. dessen Abkömmlinge. Dasselbe bildet sich u. a. aus Nitrosoanilin u. Diphenyl-m-phenylendiamin (L. CASELLA und Co.), und lassen sich nach dieser Synthese zahlreiche, wichtige Farbstoffe darstellen. Neben dem Phenomauveïn bildet sich hierbei nach Vffn. ein zweiter Farbstoff, das *p-Amidophenylphenomauveïn* (IX.), $C_{30}H_{23}N_5$ (Lsg. in konz. H_2SO_4 blau und nicht grün).

VIII.



IX.

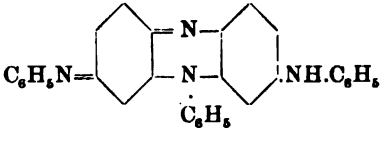


Salzsaures Nitrosodimethylanilin und Diphenyl-m-phenylendiamin geben bei 80° (alkoh. Lsg.) die Indazinbase, $C_{26}H_{22}N_4$ (F. 218—220°, **91**. I. 800; Lsg. in konz. H_2SO_4 grün, mittels W. blau, dann blauviolett) u. die Base $C_{28}H_{27}N_5$ (F. 210—212°, Lsg. in konz. H_2SO_4 violett, beim Verd. blau.).

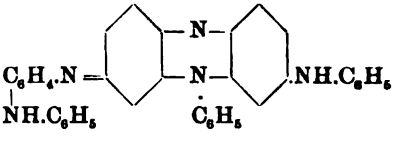
Vollkommen analog sind die Verhältnisse, wenn man statt Nitrosodimethylanilin die Basen Nitrosomonomethylanilin, Nitrosomonoäthylanilin oder Nitrosodiäthylanilin verwendet; immer entstehen zwei Farbstoffe, von welchen sich der einfacher zusammengesetzte in konz. H_2SO_4 grün, der kompliziertere darin violett bis blau löst. Genau so verhält sich auch Nitrosodiphenylamin, welches mit Diphenyl-m-phenylendiamin zu den Farbstoffen, *Phenylmauveïn* (X.), $C_{30}H_{22}N_4$ (F. 256—257°, messingglänzende Nadeln oder Spieße aus Bzl.; Lsg. in konz. H_2SO_4 grasgrün, beim Verd. blau) und *Phenylamidophenylmauveïn* (XI.), $C_{36}H_{27}N_5$ (F. 202° unter Zers.; sintert bei 175°; Lsg. in konz. H_2SO_4 reinblau, bronzeglänzende Krystallwarzen) führt. Beide Farbstoffe färben die Faser schön blau an.

Aus p-Nitrosophenol (3 Mol.) und Diphenyl-m-phenylendiamin (2 Mol.) (alkoh. Lsg.) entsteht mittels konz. Salzs. das *Mauvindon* (*sym. BII-4-Anilidobenzolindon*) (XII.), $C_{24}H_{17}N_3O$ (bronzeglänzendes, krystallin. Pulver aus Benzolalkohol; mit konz. H_2SO_4 violettblau, beim Verdünnen rot; Fluoreszenz in neutraler Lösung braun). Letzteres geht, wie die einfachen Indazine, bei vollständiger Spaltung in das symm. Oxybenzolindon (Safranol) (XIII.), $C_{18}H_{12}N_2O_2$ (Lsg. in A. fuchsinrot; in konz. H_2SO_4 rotbraun, beim Verd. mit W. hellgelb; Fluoreszenz neutral; schwach gelbbraun; Lsg. in Alkali rot) über. Die Bildung des letzteren aus dem Phenosafranin (R. Nietzki und Otto) erklärt sich nach Vffn. dadurch, daß letzteres zunächst in das entsprechende Indulin, $C_{18}H_{14}N_4$, dieses dann in Amidobenzolindon, und dieses zuletzt in Oxybenzolindon übergeführt wird.

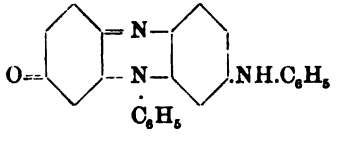
X.



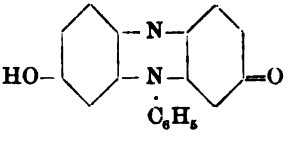
XI.



XII.



XIII.

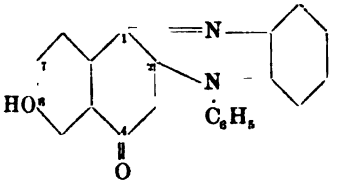


Derivate des *Safranols*: 1. *Monoäthyläther*, $C_{18}H_{11}N_2O_2(C_2H_5)$ (F. 265°, bronzeglänzende Prismen aus A.). — 2. *Methyläther* (F. 240°, bronzeglänzende Prismen).

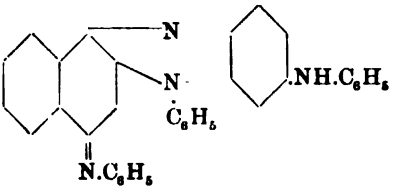
III. Rosinduline: 1. Mononitrophenylrosindulin, $C_{28}H_{18}N_3(NO_2)$ (F. 270°; sintert bei 250°, fast schwarze Blättchen oder Tafeln mit grünem Reflex; Lsg. in konz. H_2SO_4 schön grün, färbt etwas gelbstichiger als Phenylrosindulin, giebt bei der Spaltung Rosindon u. p-Nitranilin. — 2. Trinitrophenylrosindulin, $C_{28}H_{16}N_3(NO_2)_3$ (rote Blättchen oder Nadeln aus heißem Nitrobenzol). — 3. Mononitrorosindon, $C_{22}H_{13}(NO_2)N_2O$ (dunkelrote büschelförmige Aggregate aus Nitrobenzol; hellrote Nadeln aus sd. Eg.). — 4. *Amidorosindon*, $C_{22}H_{13}(NH_2)N_2O$ (glänzende, dunkelblaue Blättchen oder Tafeln aus Ä.). — 5. *Oxyrosindon* (1,2,4,6) (XIV.), $C_{22}H_{14}N_2O_2$ (dunkelbraungrün schimmernde Prismen aus A.; Lsg. in konz. H_2SO_4 rotviolett, beim Verd. gelb), aus dem Natronsalz der Phenylrosindulinsulfosäure 1,2,4,6) durch Erhitzen (220°, Rohr) mit Natronlauge (10%ig). — 6. *Oxyrosindon* (1,2,4,7), $C_{22}H_{14}N_2O_2$

(gelbrote Blättchen aus A.; alkoh. Lsg. mit grüngelber Fluoreszenz; Lsg. in konz. H_2SO_4 fuchsinrot).

XIV.



XV.



IV. Symmetrische Rosinduline. Zu denselben gehört das B_2-Amidophenylrosindulin (**93**. I. 475). Dasselbe verhält sich den Indazinen durchaus analog. Nitrosomethyl-α-naphtylamin, ferner Nitrosoäthyl-α-naphtylamin geben mit Diphenyl-m-phenylendiamin (alkoh. Lsg.) bei Ggw. von Salzs. mindestens zwei Farbstoffe, von welchen das Hauptprod. rotviolett, resp. schön violett färbt. Auch Nitrosophenyl-α-naphtylamin giebt nach DENCKMANN mit Diphenyl-m-phenylendiamin mindestens zwei Farbstoffe, von welchen das Hauptprod. *symm. Anilidophenylindulin* (XV.), $C_{34}H_{24}N_4$ (grünlich schimmernde Blättchen aus h. Bzl.; Lsg. in konz. H_2SO_4 grün, durch Verd. blau; Lsg. in A. blau; Salze färben blau) ist. Letzteres giebt bei der Spaltung mit Salzsäure B_2-4-Oxyrosindon, welches mit dem Spaltungsprod. des B_2-Amidophenylrosindulins (**93**. I. 475) identisch ist. Somit ist bewiesen, dafs bei der Einw. von Nitroso-β-naphtylamin auf p-Phenylendiamin und Anilin das symm. B_2-Amidophenylrosindulin entsteht.

Durch Einw. von Nitrosodimethylanilin, salzsaures α-Naphtylamin und Anilin entsteht ein blauvioletter Farbstoff von der Formel (XVI.), $C_{32}H_{29}N_5$. Letzterer ist ein Abkömmling des Phenyl-β-naphtylamins und entsteht auch als sekundäres Prod. bei der Einw. von Nitrosodimethylanilin auf β-Phenylnaphtylamin. Es geht bei der Einw. des Amidodimethylanilins auf den zuerst gebildeten WITT'schen Farbstoff die Safraninform durch Umlagerung in die Indulinform über.

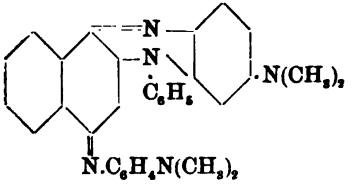
Durch Einw. von Nitrosodimethylanilin auf α-Phenylnaphtylamin entsteht eine rotviolette Farblsg., aus welcher eine dunkelblauschwarze Base gefällt wird. Das Nitrat (rotbraune Krystalle) derselben färbt rotviolett, die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist grün. Weder Base noch Salze zeigen Fluoreszenz.

V. Isorosinduline. Vff. erhielten dieselben aus Nitrosobasen u. 2,7-Diphenylnaphtylendiamin. Die Indone dieser Isorosinduline werden aus Nitrosophenolen und 2,7-Diphenylnaphtylendiamin dargestellt. Aus p-Nitrosophenol (3 Mol.) und 2,7-Diphenylnaphtylendiamin (Lsg. in absol. A. und 38%ig. HCl) resultiert *Nt_2-7-Anilido-isorosindon*, (XVII.), $C_{28}H_{19}N_3O$ (rotbraunes Krystallpulver, zll. wl. in Bzl.; Lsg. weinrot mit schwacher bordeauxroter Fluoreszenz; alkoh. Lsg. violettblau, mittels HCl sofort grün), spaltet sich mit Eg. u. konz. HCl bei 200° in Nt_2-7-Oxyisorosindon und Anilin.

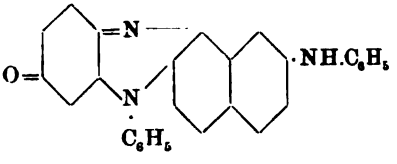
VI. Naphtinduline. Durch innere Kondensation von Benzolazophenyl-α-naphtylamin entsteht nach Vff. (**93**. I. 475) Naphtylblau. Das Anfangsglied der Naphtylblaureihe ist das *Naphtylrot* (XVIII.), $C_{26}H_{18}N_4$ (grünlich schimmernd, krystallinisch, braunrot; salzsaures Salz — goldglänzende Nadeln aus A., in W. rotviolett l, dem Magdalarot täuschend ähnlich; Lsg. in konz. H_2SO_4 gelbgrün, beim Verd. rosa, dann violett), welches neben *Rosindulin*, $C_{22}H_{15}N_3$, beim Erhitzen von salzsaurem Benzolazo-α-naphtylamin mit Phenol (3 Tle.) auf 120—130° (1 Stde.) entsteht. Beim Erhitzen mit Eg. u. konz. Salzs. auf 190—200° (9 Stdn.; Rohr) spaltet Naphtylrot Ammoniak ab und liefert zunächst *Nt_2-4-Amidonaphtindon* (XIX.), $C_{26}H_{17}N_3O$ (grüne Tafeln aus A.; Lsg. in Bzl. und A. mit prächtiger, feuerroter

Fluoreszenz; Lsg. in konz. H_2SO_4 blau im auffallenden, rot im durchfallenden Licht; salzsaures Salz = bronzeglänzende Nadeln). Letzteres oder auch das salzs. Naphtylrot giebt beim stärkeren Erhitzen (200—220°; 20 Stunden) mit Eg. und HCl unter weiterer Ammoniakabspaltung das *Nt,-4-Oxynaphtindon* (XX.), $C_{26}H_{16}N_2O_2$ (93. I. 475) (rotgelbe Krystalle mit grünem Oberflächenschimmer; Lsg. eosinfarben).

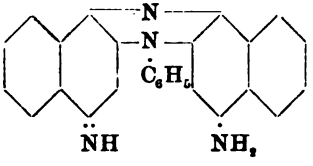
XVI.



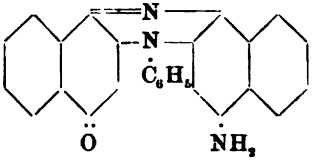
XVII.



XVIII.



XIX.

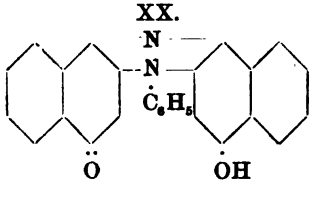


Die Bildung des Naphtylrots und Rosindulins aus Benzolazo-α-naphtylamin erfolgt, wenn auch nicht glatt, nach der Gleichung:

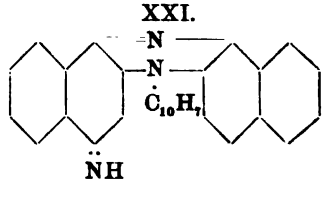
$$3C_{16}H_{13}N_3 = C_{22}H_{15}N_3 + C_{26}H_{18}N_4 + 2NH_3.$$
Rosindulin. Naphtylrot.

Über Magdalarot (Rose de naphtaline). Diesem von SCHIENDL (1868) entdeckten Körper wurde von A. W. HOFMANN die Formel $C_{30}H_{19}N_3$ u. von PAUL JULIUS die Formel $C_{30}H_{20}N_4$ zugeschrieben. Nach Vff. besteht das technische Magdalarot aus zwei vollkommen verschiedenen Farbstoffen, nämlich aus dem salzsauren Salz der Basen *Meso-α-naphtyl-sym.-naphtindulin* (XXI.), $C_{30}H_{19}N_3$ (braunrote Warzen

XX.

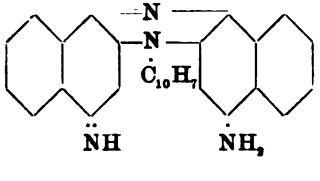


XXI.

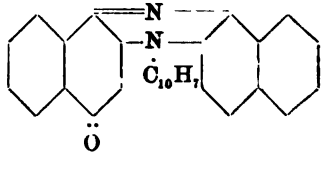


aus Blättchen; sll. in Ä., Bzl.; Lsg. in konz. H_2SO_4 blau, beim Verd. grünlichbraun, dann rotviolett), u. dessen Amidoverb. *sym. Amido-ms-naphtylnaphtindulin (Magdalarot)* (XXII.), $C_{30}H_{20}N_4$ (kleine, grünschimmernde Prismen aus Ä. mit 1,5 Molekül Krystalläther; wl.; Lsg. in konz. H_2SO_4 gelbgrün, beim Verd. braunrosa, dann rot;

XXII.

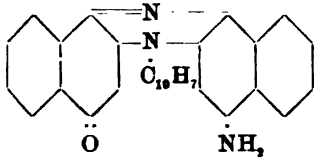


XXIII.

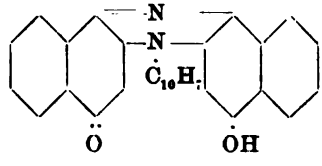


fluoresziert nicht; dagegen Salze mit feurigroter Fluoreszenz). Die erste Base giebt bei der Säurespaltung das *Mesonaphtylnaphtindon* (XXIII.), $C_{30}H_{18}N_2O$ (mattgrüne Prismen aus A.; Lsg. in konz. H_2SO_4 blaugrün, beim Verd. gelb, dann rosa, Abscheidung roter Flocken; alkoh. Lsg. fluoresziert feurigrot). Die zweite Base (XXII.) giebt bei der Spaltung die Indone, *sym. Amido-ms-naphtylnaphtindon* (XXIV.), $C_{30}H_{19}N_3O$ (grünschimmernde Nadelwarzen aus A.; Lsg. in konz. H_2SO_4 dichroitisch, im auffallenden Licht blau, im durchfallenden rot; beim Verd. violett, dann rot), und *sym. Oxy-ms-naphtylnaphtindon* (XXV.), $C_{30}H_{18}N_2O_2$ (grünschimmernde Prismen aus sd. A.; Lsg. in konz. H_2SO_4 blau, beim Verdünnen karminrot, dann gelbrot mit gelbroten Flocken).

XXIV.



XXV.



Durch Entamidierung geht die Base $C_{30}H_{20}N_4$ in die Base $C_{30}H_{19}N_3$ über.

Als Anhang geben Vff. in einer Tabelle eine Zusammenstellung der Indone mit ihren charakteristischen Eigenschaften. Dieselben besitzen einen hohen Wert für die Diagnose der Indulinfarbstoffe. Ihr Verhalten zeigt die analoge Konstitution der Indulingruppenfarbstoffe und jener der Methylenblau- und Oxazinfarbstoffgruppe. Insbesondere sind die sym. Oxindone vollkommene Analoga des Resorufins und Thionols. (LIEBIG's Ann. **286**. 187—247. 28/5. [20/3.] Erlangen. Chem. Universitäts-Laboratorium.) WACHTER.

Harry Ingle u. Harold H. Mann, *Eine neue Modifikation des Benzilosazons.* Durch die Einw. von Jod auf ein Gemisch von Benzalphenylhydrazon und Natriumäthylat in Ä. entstanden zwei Stoffe. Der in Ä. unl. Körper krystallisiert aus Bzl. in wl., gelben Nadeln vom F. 186°, die mit dem von MINUNNI und PECHMANN dargestellten *Dibenzaldiphenylhydrotetrazon*, $\begin{matrix} C_6H_5.N.N{=}CH.C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5.N.N{=}CH.C_6H_5 \end{matrix}$, identisch sind. Aus der Mutterlauge hiervon scheidet sich auf Zusatz von A. ein gelbes, krystallinisches Pulver aus, welches aus einem minder beständigen Stereoisomeren des Benzilosazons besteht und von den Vff. als *α-Benzilosazon* bezeichnet wird. Dasselbe bildet hellgelbe Säulen vom F. 208° und wird durch Erhitzung der Lsg. in Äthylsuccinat, Benzoat oder Malonat zum K. oder mit A. im Einschlufsrohr auf 210° in das normale, bei 225° schm. β-Benzilosazon verwandelt. Auch Phenylhydrazin bewirkt diese Umwandlung. Bei Erhitzung mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbade wird es nicht verändert, während das isomere Dibenzaldiphenylhydrotetrazon hierbei in das β-Benzilosazon übergeht. Durch Behandlung beider Osazone mit konz. H_2SO_4 entsteht eine weinrote Lsg. Die aus dem α-Osazon erhaltene Lsg. giebt bei der Verd. mit W. und Destillation mit Dampf Benzil, Benzaldehyd und Triphenylosatriazol, während die β-Verbindung nur Benzil giebt. Es kommt mithin der α-Verbindung die Syn-Konfiguration $\begin{matrix} C_6H_5.C \text{———————} C.C_6H_5 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad \| \\ N.NH.C_6H_5.C_6H_5.HN.N \end{matrix}$ und der β-Verbindung die Antikonfiguration $\begin{matrix} C_6H_5.C{-}C{-}C_6H_5 \\ \| \qquad \| \\ C_6H_5.NH.N \quad N.NH.C_6H_5 \end{matrix}$ zu. Diese Ansicht wird auch dadurch unterstützt, dafs die α-Verb. leichter oxydiert wird. — Bei der Oxydation von Benzalphenylhydrazon in äther. Lsg. mit Amylnitrit wurde eine neue, bei 202° schm. Substanz erhalten, welche mit den beiden Osazonen isomer ist und sich dadurch

von ihnen unterscheidet, daſs sie bei Behandlung mit alkoh. Kali oder durch [illegible] hitzung mit Äthylsuccinat nicht verändert wird, aber wie das Hydrotetrazon d[illegible] Phenylhydrazin in das ursprüngliche Benzalphenylhydrazon übergeführt wird. [illegible] Konstitution dieses Stoffes ist noch nicht sicher ermittelt. (Chem. News **71**. 279—[illegible] 7/6.; London Chem. Soc. [16/5.*].) BODLÄNDER.

C. Liebermann, *Über Cinnamylidenmalonsäure und die stereoisomeren Cinn[illegible] amylidenessigsäuren (Phenylpentadiensäuren).* Zur Reindarstellung gröſserer Mengen der Cinnamylidenmalons. werden genaue Vorschriften gegeben. Für die Haltbarkeit dieser S. ist gute Reinigung wesentlich. Die S. ist trocken, vor Licht geschützt, aufzubewahren; im Licht verliert sie ihre gelbe Farbe u. wird weiſs, ohne daſs Änderung der Zus. eintritt. Die weiſse S. ist in A. und ähnlichen Mitteln viel löslicher, krystallisiert in derben Prismen und hat F. etwa 30° tiefer, als die gelbe Säure. Beim Schm. entsteht unter Entweichen von CO_2 eine einbasische S., welche noch nicht rein erhalten werden konnte.

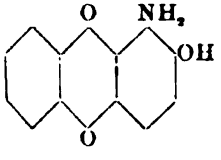
Cinnamylidenmalons. (F. 208°), in Chinolin gel., entwickelt schon bei 160—170° CO_2 und giebt neben der PERKIN'schen Cinnamylidenessigs. (F. 165°) in geringerer Menge die zunächst mit Hilfe des Piperidinsalzes rein gewonnene Allosäure. Wird nicht soviel Chinolin angewandt, daſs sich die Cinnamylidenmalons. darin bequem l., sondern auf 1 Mol. der S. 1 Mol. Chinolin, so bildet sich vorwiegend die Allosäure.

Allocinnamylidenessigsäure, $C_{11}H_{10}O_2$, gute Nadeln, F. 138°, ist in den meisten nicht wss. Lösungsmitteln ll., und zwar weit l., als die S., F. 165°, das Na-Salz der Allos. wird durch Na_2CO_3 nicht ausgefällt, wie das der anderen S.; das Ca-Salz der Allos. ist l. in h. W., das der gewöhnlichen fast unl. Beim Erhitzen der Allos. auf 195—205° verläuft die Umlagerung in die gewöhnliche S. ungünstig, dagegen erfolgt sie fast vollständig durch Kochen der Lsg. in Bzl. mit J (1 g S., 25 ccm Bzl., 0,25 g J ½ Stde. im Wasserbad gekocht). Quantitative Umlagerung tritt momentan ein, wenn die J-haltige Benzollsg. scharfem Sonnenlicht ausgesetzt wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1438—43. 24/6. [10/6.*].) SCHMITZ-DUMONT.

Prud'homme, *Einwirkung von Zinkstaub auf p-Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan.* Bei der Einw. von Zinkstaub auf eine Lsg. von p-Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan in verd. HCl auf dem Wasserbad entsteht ein violetter Farbstoff, welcher tannierte Baumwolle, Seide und Wolle schön violett färbt. Es bildet sich in diesem Falle, wie bei der nach GATTERMANN, BAMBERGER und WOHL etc. ausgeführten Reduktion von Nitrobenzol zu Phenylhydroxylamin, zuerst das dem Nitrokörper entsprechende Hydroxylaminderivat, dann bildet das O der Gruppe NH.OH da die p-Stellung besetzt ist, unter Wanderung an den H des Methans eine OH-Gruppe. — Vf. wird diese Rk. auf das o- und m-Derivat ausdehnen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 628—29. [24/5.*].) HESSE.

Béhal, *Über Campher.* Vf. macht einige Bemerkungen zu der Arbeit von TIEMANN (**95**. I. 1170), über welche schon früher berichtet ist (S. 113). Vf. teilt noch mit, daſs er durch Oxydation der inaktiven Campholens. die Hydroxycamphorolsäure F. 167—168° von KACHLER und SPITZER und eine S. $C_9H_{16}O_5$, F. 85°, welche sich in eine S. $C_9H_{14}O_5$ zers., F. 39°, K. 275° erhalten habe. — Gemeinsam mit **Blaise** wurde die Einw. von NO_2 auf die inaktive Campholens., F. 50°, untersucht. Es entsteht dabei eine blau gefärbte Verb. Bei Anwendung eines Überschusses entsteht eine lebhafte Rk. Dabei bildet sich unter Entwickelung von NO, NO_2 und CO_2 eine neutrale Verb. von der Formel einer Nitrocampholens. und mit dem F. 173°, die demjenigen der bekannten Nitrocampholens. nahe liegt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 625—27. [24/5.*].) HESSE.

K. Lagodzinski, *Über die Konstitution des β-Anthrachinons.* (III. Mitteilung: Über Anthrachinone.) Das vom 2-Oxyanthracen (**94**. II. 94) sich ableitende Nitrosooxyanthracen in alk. Lsg. mit H_2S behandelt, giebt *Amidooxyanthracen*, grünlichgelbe Blättchen, bräunt sich bei 140°, bei 150° unter Schwarzwerden zers., acetyliert sich leicht zu *Triacetylamidooxyanthracen*, $C_{14}H_8.N(COCH_3)_2.OCOCH_3$, grofse, fast farblose Blättchen von schwach blauer Fluoreszenz, F. 164°. Diese Verb. wird in essigsaurer Lsg. durch CrO_3 quantitativ zu *Triacetylamidooxyanthrachinon* oxydiert,

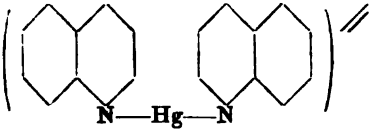


$C_{14}H_6O_2.N(COCH_3)_2.OCOCH_3$, hellgelbe Prismen, F. 181°; durch Kochen mit Alkali und darauffolgendes Ansäuern wird das freie *Amidooxyanthrachinon* erhalten, dicke, braunrote Nadeln, F. 251°, identisch mit dem *Alizarinamid* von LIEBERMANN. Da für das Alizarinamid nebenstehende Konstitution erwiesen ist, so sind die vorgenannten Verbb. als 1.2-Anthracenderivate aufzufassen, u. da durch Oxydation des 1.2-Amidooxyanthracens *β-Anthrachinon* erhalten wird, so ist dieses als 1.2-Anthrachinon anzusehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1422—24. 24/6. [10/6.] Univ.-Lab. Genf.) SCHMITZ-DUMONT.

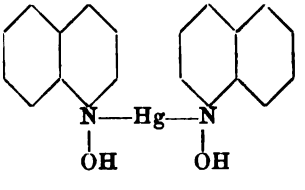
K. Lagodzinski, *Synthese des Alizarins aus Hemipinsäure.* (IV. Mitteilung: Über Anthrachinone.) Hemipins. wurde in quantitativer Ausbeute gewonnen durch Oxydation der Opians. mit verd. $KMnO_4$-Lsg. bei fortwährendem Durchleiten von CO_2. Hemipinsäureanhydrid in thiophenfreiem Bzl. mit $AlCl_3$ 2 Stdn. zu schwachem Sd. erhitzt, führte zu einem Körper, vorläufig als *Oxymethoxybenzoylbenzoësäure* bezeichnet, $C_{15}H_{12}O_5 + H_2O$, farblose, flache, lange Nadeln, F. 86—87°. Wird diese Verb. in konz. H_2SO_4 gel., einige Zeit auf 100° erhitzt und die kirschrote Fl. auf Eis gegossen, so scheidet sich *Alizarinmonomethyläther* aus, krystallisiert aus Eg. in langen, glänzenden, rötlichgelben Nadeln, F. 201°, l. in Alkalien mit violettroter Farbe, giebt mit Barytw. einen dunkelblauen Lack. Durch Verseifen dieses Esters mit HJ (F. 127°) resultiert Alizarin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1427—29. 24/6. [12/6.] Univ.-Lab. Genf.) SCHMITZ-DUMONT.

L. Pesci, *Über Merkuriochinolinverbindungen.* Die Merkuriochinolinverbb. sind Salze des Merkuriochinolins I., dessen Hydrat II. man in wss. Lsg. erhält, wenn

I.



II.



man das entsprechende Chlorid durch Silberoxyd oder das Sulfat durch Baryt oder Bleioxyd zerlegt, oder wenn man Chinolin mit gelbem Quecksilberoxyd und W. erwärmt. Eine solche wss. Lsg. des Hydrats zeigt alk. Rk., reagiert aber nicht auf Curcuma und Phenolphtaleïn und besitzt einen brennenden Geschmack; durch Eindampfen auch bei niederer Temperatur, durch die Einw. von KOH, von Soda, von A. und von Ä. wird die Base zers. unter Abspaltung von Quecksilberoxyd, mit SS. neutralisiert giebt, sie krystalline Ndd. Das Quecksilber hat in den Merkuriochinolinverbb. die Merkuriammoniumfunktion, wie das Quecksilber des Merkurioacetanilids. Das Hydrat reagiert mit Natriumhyposulfit nach der Gleichung:

$$[(C_9H_7N)_2Hg](OH)_2 + S_2Na_2O_3 = S_2HgO_3 + 2C_9H_7N + 2NaOH;$$

mit Jodkalium nach der Gleichung:

$$[(C_9H_7N)_2Hg](OH)_2 + 2KJ = HgJ_2 + 2C_9H_7N + 2KOH;$$

mit Ammoniumbromid nach der Gleichung:

$$[(C_9H_7N)_2Hg](OH)_2 + 2BrNH_4 = HgBr_2 + 2C_9H_7N + 2NH_3 + 2H_2O.$$

Durch die quantitative Best. der bei diesen Gleichungen frei werdenden Alkalimengen ergiebt sich, dafs in allen Fällen auf ein Atom Quecksilber 2 Mol. freies Alkali entstehen. — Das *Chlorür des Merkuriochinolins* entsteht durch doppelte Zers. des entsprechenden Acetats mit Chlornatrium oder durch Vereinigung alkoh. Lgg. von 1 Mol. Sublimat und 2 Mol. Chinolin, ist unlösl. in k. W., wl. in sd. A. u. sd. W., erweicht bei 150° und schm. unter Zers. gegen 200°, es bildet eine Doppelverb. mit $HgCl_2$, welche entsteht, wenn man die Doppelverb. der Acetate mit Chlornatrium behandelt oder je 1 Mol. Sublimat und Chinolin in alkoh. Lgg. vereinigt, u. welche der Formel $(C_9H_7N—Hg—NC_9H_7)Cl_2.HgCl_2$ entspricht. Mit Chinolinchlorhydrat bildet dieses Chlorür zwei Doppelverbb., $5(C_9H_7N—HgNC_9H_7)Cl_2.C_9H_7N.HCl$, F. 143°, und $3(C_9H_7N—Hg—NC_9H_7)Cl_2.C_9H_7N.HCl$, deren erste aus den beiden Chlorhydraten bei Wasserbadtemperatur, deren letztere bei der Neutralisation der wss. Lgg. des Hydrats mit HCl entsteht. Das Chloroplatinat des Chlorürs schm. bei 140—141°. Das *Nitrat des Merkuriochinolins*, $[(C_9H_7N)_2Hg](NO_3)_2.2H_2O$, entsteht analog dem Chlorür und schm. bei 183—184° unter Zers., das *Sulfat des Merkuriochinolins*, $[(C_9H_7N)_2Hg](SO_4)$, aus Chinolin und Merkurisulfat, schm. bei 140—142°, das *Acetat des Merkuriochinolins*, aus Quecksilberacetat u. Chinolin, entspricht der Formel $[(C_9H_7N)_2Hg](C_2H_3O_2)_2.2H_2O$, erweicht bei 94° und schm. bei 148°, löst sich in W., zers. sich in dieser Lg. beim Kochen in gelbes Quecksilberoxyd und die Verb. $[(C_9H_7N)_2Hg](C_2H_3O_2)_2.Hg(C_2H_3O_2)_2$, welche bei 156° schm. Aus dem Acetat wird mit Kaliumoxalat das *Oxalat des Merkuriochinolins*, F. 177—178°, unter Zers., gewonnen. (Gaz. chim. ital. **25**. I. 399—406. 4/6. [28/4.] Parma. Pharm. Univ.-Institut.) Fromm.

N. A. Orlow, *Über Chelidoniumalkaloide.* Die Unterss. verschiedener Forscher über Alkaloide von Chelidoneum majus enthalten Widersprüche, welche dadurch erklärt werden können, dafs mit verschiedenem Pflanzenmaterial gearbeitet wurde. Es gelang dem Vf., nachzuweisen, dafs der in der frischen Pflanze vorhandene Gehalt an Chelidoxanthin und Chelerythrin beim Trocknen der Droge fast vollständig verloren geht. (Forts. folgt.) (Pharm. Z. für Rufsland **34**. 369—71. 11/6. Kasan. Pharm. Univ.-Lab.) v. Soden.

O. Hesse, *Notizen über hydriertes Cinchonin. Hydrochlorcinchonin und Hydrochlorapocinchonin.* Zur Ergänzung der von Konek Edler v. Norwall (s. S. 138) über Hydrierung des Cinchonins gemachten Angaben wird folgendes bemerkt: Reines Cinchonin wird durch Na-Amalgam etc. in amorphes Hydrocinchonin, $C_{19}H_{26}N_2O$, übergeführt, welches indessen infolge der bei dieser Hydrierung eintretenden Umlagerungen (Miller und Rohde, **94**. I. 1056) kein wirkliches Hydrocinchonin ist. Konek erklärt das Hydrochlorcinchonin, erhalten durch Einw. von konz. HCl auf Cinchonin bei 100°, für identisch mit dem Chlorcinchonid von Zorn u. dem Hydrochlorapocinchonin des Vfs. Die beiden letzteren Körper sind identisch, doch sind sie von dem Hydrochlorcinchonin verschieden, da dieses, mit KOH-Lg. gekocht, das stark rechtsdrehende α-Isocinchonin giebt, während so aus Hydrochlorapocinchonin (Chlorcinchonid) das stark linksdrehende β-Isocinchonin erhalten wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1424—26. 24/6. [14/6.].) Schmitz-Dumont.

Söldner, *Über das Caseïn der Kuhmilch.* Das Caseïn hat die Fähigkeit, Basen in bestimmtem Verhältnis zu binden. Vf. unterscheidet eine basische, gegen Phenolphtaleïn neutral reagierende Caseïnkalkverb. mit 2,39% CaO u. eine neutrale, gegen

Lackmus neutral reagierende mit 1,55% CaO. COURANT hat die Existenz einer sauren Verb. festgestellt, deren Basenmenge $^1/_3$ der des basischen Kalkcaseats beträgt. Für letzteres berechnet er 2,84—2,93% CaO, und sucht den Grund dieser Differenz gegen SÖLDNER in der verschiedenen Methode der Caseïndarst. und -trocknung (SÖLDNER im Vakuum über Schwefels., COURANT bei 110—120°). Vf. wiederholte die Verss. COURANT's u. liefs namentlich nach dessen Vorschrift vor dem Titrieren die Lsg. des Caseïns in überschüssigem Kalkwasser von bekanntem Gehalt 1 Stde. lang stehen. Er fand dann im Mittel 2,9% CaO. Löst man das Caseïn in so viel Kalkwasser, dafs das neutrale Caseat entsteht, so soll man zum Zustandekommen der Rk. auf Phenolphtaleïn in unverdünnter Lsg. mehr Base verbrauchen, als in verd. COURANT erklärt dies durch Dissociation des neutralen Kalkcaseats und führt auch den Aciditätsrückgang der Milch beim Verdünnen zum Teil auf diese Erscheinung zurück. Vf. hat Unterschiede im Basenverbrauch für verd. und unverd. Lsgg. nicht beobachtet und kann sich der Annahme einer Dissociation nicht anschliefsen, denn fände eine solche wirklich statt, so könnte sich, da eine unl. Ausscheidung, die S. gebunden enthielte, nicht statt hat, die Gesamtacidität nicht ändern. COURANT's zu hohe Zahlen für das Basenbindungsvermögen erklären sich durch die Absorption von CO_2 seitens des überschüssigen Kalkwassers während des Stehens vor der Titration. Allein zuverlässig erscheint der gewichtsanalytisch ermittelte Wert von 2,39% CaO. (Z. Angew. Ch. **1895**. 370—71. 15/6. Stuttgart.) HAEFCKE.

W. Fahrion, *Über die Einwirkung alkoholischer Natronlauge auf die Eiweifs- und leimgebenden Substanzen.* Von dem Gedanken ausgehend, dafs die Behandlung der Eiweifskörper und leimgebenden Substanzen, die man als Polymerisationsprodd. auffafst, mit alkoholischer Natronlauge, vielleicht ebenso wie bei den polymerisierten ungesättigten Fettsäuren (**93**. I. 863) zur Aufhebung der Polymerisation führen könnte, wurde die Einw. von 8%iger alkohol. Natronlauge in Wasserbadtemperatur auf verschiedene tierische Prodd., nämlich auf tierische Haut, Eieralbumin, Leim, entfettetes Rindfleisch, Caseïn, Menschenhaut, Horn, Wolle und Seide untersucht. Diese Stoffe lösen sich dabei fast vollständig oder zum Teil auf, und in allen Fällen wurde aus der alkohol. Lsg. ein rotbrauner, schwefelfreier Sirup isoliert, der in W. und A. ll. ist und den ausgesprochenen Charakter einer S. hat. Er rötet blaues Lackmuspapier, ist sehr hygroskopisch und zers. Carbonate schon in der Kälte. Die Salze sind sämtlich in W. l. Ihre Analyse führt auf eine zweibasische S. der Zus. $C_8H_{14}N_2O_5$. Dieselbe ist wahrscheinlich eine Laktons. und identisch mit der von SCHÜTZENBERGER bei der Einw. von Ätzbaryt auf Eiweifskörper erhaltenen *Proteïnsäure* derselben Zusammensetzung. Die Bildung dieser S. dürfte für die Analyse gewisser Substanzen von Wichtigkeit sein. Man kann z. B. durch Behandlung mit alkohol. Natronlauge Wolle und Seide von Baumwolle unterscheiden, weil nur letztere dabei unangegriffen bleibt; ebenso wäre eine Trennung und quantitative Best. der Eiweifskörper neben Stärke möglich, da letztere mit alkohol. Natronlauge eine schwarze, in A. unl. Substanz liefert. Bei der Fettanalyse macht sich die Proteïnsäure insofern bemerklich, als die meisten Fette und Öle geringe Mengen von Eiweifskörpern enthalten, welche bei der Verseifung als Proteïns. in die Seifenlösung übergehen, welche sich dann auch den mit Petroläther extrahierten Oxyfettss. beimischt. So ist der Stickstoffgehalt zu erklären, welchen JAHODA und SIMAND in den aus Thranen und Dégras abgeschiedenen Oxyfettsäuren gefunden haben. — Auch für die direkte Best. des Gerbstoffes und der Hautsubstanz im Leder dürfte die Proteïnsäurereaktion mit Erfolg zu verwerten sein. — Die bei der Behandlung mit alkohol. Natronlauge stattfindende Zerlegung des Leders läfst ferner wichtige Aufschlüsse über die Natur der verwendeten Gerbstoffe und über die Art der Gerbung erwarten. Beim lohgaren Leder mufs zu diesem Zwecke zunächst das Verhalten der verschiedenen pflanzlichen

Gerbstoffe gegen alkohol. Natronlauge studiert werden. Für die quantitative Analyse von Sämisch- und Glacéleder hat Vf. folgendes Verf. ausgearbeitet:

Von dem möglichst fein zerschnittenen Leder werden — weil der Wassergehalt mit dem der Luft schwankt — gleichzeitig 2 Proben von etwa 5 g abgewogen. Die erste wird zur Bestimmung des W. bei 110—120° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, der Trockenrückstand dient zur Aschenbestimmung. Die zweite Portion wird in einer Porzellanschale mit 8%iger alkohol. Natronlauge verseift, die alk. Seifenlösung in einen Scheidetrichter gespült, mit Salzs. angesäuert und nach dem Erkalten mit Ä. ausgeschüttelt. Dieser läßt im Scheidetrichter die festen Oxyss., die höheren Oxydationsprod. der für die Thrane charakteristischen Jecorins., ungelöst zurück. Sie werden in w. A. gel. und nach dem Verdunsten desselben zur Wägung gebracht. Die äth. Lsg. hinterläßt beim Verdunsten das Unverseifbare, die Fettss. und die flüssigen Oxyss. Der Verdunstungsrückstand wird nach dem Wägen mit Petroläther behandelt, wobei die flüssigen Oxyss. ungel. zurückbleiben. Die Petrolätherlsg. wird im Scheidetrichter mit wässerig alkohol. Natronlauge ausgeschüttelt, welche die Fettss. aufnimmt, während das Unverseifbare (Cholesterin) im Petroläther gel. bleibt und nach dem Verjagen desselben zur Wägung gebracht werden kann. Die alk. Fettsäurelsg. wird zur Vertreibung des A. eingedampft, der Rückstand in h. W. gel., die Lsg. im Scheidetrichter mit Salzs. zersetzt und nach dem Erkalten mit Petroläther ausgeschüttelt, welcher beim Verdunsten die Fettss. hinterläßt.

Die Zusammenstellung der mittels dieser Methode erhaltenen Resultate zeigt, daß die Zus. des Sämischleders eine außerordentlich schwankende ist. Auffallend ist die sehr geringe Menge gerbender Substanzen. Die Menge der unoxydierten Fettss. ist in der Regel größer als die der Oxyfettss. Die Richtigkeit der vom Vf. früher geäußerten Ansicht (**93**. I. 759), daß der Sämischprozeß auf der Verbindung der Oxyfettss. mit der tierischen Haut beruhe, wird hierdurch in Frage gestellt. (Chem.-Ztg. **19**. 1000—2. 29/5.) MEYER.

Nicolai Kromer, *Vergleichende chemische Untersuchungen einiger Convolvulaceenharze.* SPIRGATIS stellte die Identität des von ihm aus Convolvulus Scammoniae L. erhaltenen *Scammonins* mit dem *Jalapin* aus der sogen. „falschen Jalapa" (Convolvul. orizabeus PELL.) fest. Vf. hat im Anschluß an frühere Arbeiten das Jalapin einer erneuten vergleichenden Unters. mit dem Scammonin unterworfen. Das aus dem Harz der falschen Jalapa mit Ä. extrahierte Jalapin wurde aus der äther. Lsg. mit PAe. gefällt, in 96%igem A. gel. und wochenlang niedrigen Temperaturen ausgesetzt, wobei sich krystallinische, farblose Prodd. ausschieden, welche entfernt wurden. Das so gereinigte Jalapin ist ein weißes Pulver, in A., Ä., Bzl., Chlf., Eg. etc. ll., in W. und PAe. unl. F. ca. 142°, ungenau, desgleichen Molekulargröße ca. 2000—3000. $[\alpha]_D$ = —22,84—23,83° (Scammonin —23,06°). — Einw. von Basen auf Jalapin und Scammonin. Alkalien zerlegen diese Glykoside in flüchtige SS., Glykosidss. und andere Körper. Beide, Jalapin und Scammonin, gebrauchen ca. die gleichen Mengen Alkali zur Zers. (ca. 22—23% KOH), und können in ihnen laktonartige Bindungen nicht mit Bestimmtheit angenommen werden. (Forts. folgt.) (Z. Österr. Apoth.-V. **49**. 418—22. 20/6. Dorpat. Univ.) v. SODEN.

Physiologische Chemie.

A. Schattenfroh, *Weitere Mitteilungen über das Kürbisöl* (**94**. II. 518). Nach neuen Unterss. giebt Vf. folgende mittlere Werte: Verseifungszahl 185,8, Säurezahl 120, Acetylzahl 28,1, Jodzahl 129, REICHERT-MEISSL-Zahl 1,2—1,8. Eine von den früheren Unterss. her aufbewahrte Probe, sowie die vorliegende

zeigten nicht mehr die charakteristischen Absorptionsstreifen, während das Spektrum nach beiden Seiten verbreitert erschien. Das aufbewahrte, früher klare Öl, hatte einen Bodensatz gebildet. (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. **1895**. 181—83. 23/6. Chem. Lab. d. Univ. Graz.) SCHMITZ-DUMONT.

E. Gérard, *Über die Cholesterine der Kryptogamen*. Früher (**92**. II. 287) hatte Vf. gezeigt, daſs alle Cholesterine der zur Familie der Kryptogamen gehörigen Pflanzen sich der Gruppe des *Ergosterins* einreihen, u. daſs dieselben sich weit von den Cholesterinen der Phanerogamen unterscheiden; letztere gehören ihren chemischen u. physikalischen Eigenschaften nach den Phytosterinen an. In vorliegender Arbeit behandelt Vf. die Cholesterine anderer niederer Pflanzen, wie der Hefe (Ascomyceten), des Mucor mucedo (Oomyceten) u. der Flechten.

Bei der Extraktion der Bierhefe (30 kg) mit 96%igem A., Trocknen des unl. Rückstandes bei 40—50° und Behandeln mit Ä. erhält man durch letzteren eine braune Fettmasse, welche man in PAe. (K. 65°) wieder auflöst, wobei eine terpentinartige, mit Fetten keine Analogie zeigende M. hinterbleibt. Die PAe.-Lsg. hinterläſst beim Abdestillieren ein braunrotes Fett, welches man mit alkoh. Kalilauge verseift (2 Stdn. auf dem Wasserbade); die Seife wird nach dem Verjagen des A. in dest. W. gelöst und diese Lsg. mit einer groſsen Menge Ä. ausgeschüttelt. Hierbei geht in diesen eine krystallinische Substanz über, welche man mit 94%igem sd. Alkohol aufnimmt. Bleiben ölige Tropfen ungelöst, die man durch Dekantation von der alkoh. Fl. trennt. Das Öl ist in den Lösungsmitteln für Cholesterin l., ist unverseifbar und entwickelt beim Behandeln mit KOH Ammoniak. Die alkoh. Lsg. setzt beim Erkalten Krystalle ab, die mkr. sich um ein gemeinsames Zentrum in Form von Schiffchen ablagern und mit amorphen Körnchen gemischt sind. Nach dem Umkrystallisieren schm. sie bei 135—136° und erscheinen als Nädelchen, welche in Chlf. gelöst nach links drehen ($[\alpha]_D$ = —105°). Dieses Cholesterin verändert sich an der Luft langsam, schneller beim Erhitzen, indem es sich erst gelb, dann braun färbt; F. der so veränderten M. liegt bei 124—125°. Vf. versuchte, durch Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid den betreffenden Ester darzustellen. Das Cholesterin der Bierhefe ist nach Obigem verschieden von dem Ergosterin und hat mit diesem nur Ähnlichkeit bezüglich des Drehungsvermögens und seiner leichten Veränderlichkeit.

Der Mucor mucedo wurde behufs Erzielung gröſserer Mengen in einer Nährlösung gezüchtet, die in 1500 g Wasser 100 g Laktose, 1 g KNO_3, 1 g Na_2HPO_4, 0,5 g $(NH_4)_2SO_4$ und 0,50 g $MgCO_3$ enthielt. Wurde der Flüssigkeit noch Weinsteins. hinzugefügt, so waren die Mucorrasen mit Penicillium verunreinigt. Als Impfmaterial wurde Pferdemist angewandt. Drei Monate alte Kulturrasen wurden dann in gleicher Weise wie Hefe behandelt; die dabei erhaltenen geringen Mengen von Cholesterin verhielten sich wie das TANRET'sche Ergosterin.

Zur Darst. des Cholesterins der Flechten wurde Lobaria pulmonacea benutzt, dabei aber ebenfalls eine die Rkk. des Ergosterins gebende Substanz erhalten.

Als Unterscheidungsmerkmale der Cholesterine von der Gruppe des Ergosterins giebt Vf. folgende an: Das tierische Cholesterin, mit konz. H_2SO_4 behandelt, giebt eine gelbliche Färbung, die, mit W. versetzt, einen weiſsen Nd. liefert. Die Ergosterine färben sich mit konz. Schwefels. rot u. geben auf Zusatz von W. zu dieser Lsg. einen grünen Nd. — Animale Cholesterine, in CCl_4 gel., geben mit Schwefelsäure (D. 1,76) eine gelbe Lsg., welche durch W. milchig gefärbt, beim Stehen farblos wird. Die Ergosterine und diesen analoge Cholesterine werden bei gleicher Behandlung rot, und das CCl_4 setzt sich auf Wasserzusatz mit grüner Farbe ab. — Eine Lsg. von tierischem Cholesterin in Chlf. färbt sich mit Benzoësäureanhydrid u. konz. Schwefels. zunächst zitronengelb, dann rot, und das Chlf. setzt sich blutrot ab, nach 24 Stdn. wird es violett; die abgeschiedene Schwefels. ist braun und zeigt eine grüne Fluores-

zenz. Das Ergosterin wird, mit den gleichen Reagenzien behandelt, blutrot, die Chlf.-Lsg., die sich trennt, ist gelbbraun und entfärbt sich nach 24 Stdn., während die Schwefelsäureschicht braun wird und nur eine leichte Fluoreszenz aufweist. Das Phytosterin verhält sich wie das animale Cholesterin. (J. Pharm. Chim. [6.] **1**. 601 bis 608. 15/6.) PROSKAUER.

Gino Pollacci, *Über die Verteilung der Phosphorsäure in den vegetabilischen Geweben.* Der mikrochemische Nachweis von P besteht darin, daſs die Gewebeschnitte kürzere oder längere Zeit in HNO_3-haltige Ammonmolybdatlsg. getaucht werden. Bei Ggw. von P entsteht in den Geweben ein mkr. schwer sichtbarer gelber Nd. Infolge dessen wäscht man die Schnitte mit W., bis Pyrogallollsg. keine Bräunung in dem Waschwasser mehr hervorbringt, u. legt sie dann in 20%ige Pyrogallollsg., wodurch je nach der Menge des vorhandenen P braune bis schwarze, mkr. leicht sichtbare Färbungen durch Reduktion der Phosphormolybdäns. hervorgerufen werden. Vf. schlägt an Stelle von Pyrogallollsg. Zinnchlorürlsg. vor, welche in dem beschriebenen Verf. sofort intensive, graue bis dunkelblaue Färbungen erzeugt, wenn P zugegen ist; dieselben sind unter W. und Glycerin beständig. (Bollettini chim. Farmac. **95**. 10. 289; Apoth.-Ztg. **10**. 417. 15/6.) V. SODEN.

Berthelot und **G. André**, *Vorkommen und Verteilung des Aluminiums in den Pflanzen.* (Ann. Chim. Phys. [7.] **5**. 429—32. — C. **95**. I. 656.) ARENDT.

Th. Schloesing fils, *Beitrag zur Untersuchung der Keimung.* Um zu konstatieren, ob bei der Keimung N in Gasform entweicht, hat Vf. KÖRNER in feuchtem Quarzsand unter einer Glasglocke, die evakuiert und dann mit einer Mischung von O und N gefüllt worden war, keimen lassen. Nach Vollendung des Keimens wurden die Gase untersucht, und es wurde gefunden, daſs der N-Gehalt im Anfang und nach dem Keimen derselbe war. Durch die Keimung entsteht also kein N-Verlust durch Entweichen von gasförmigem N. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1278—80. [10/6.*].) HESSE.

A. Dastre, *Zucker und Glykogen der Lymphe.* I. Zucker und Glykolyse. Um die Frage zu entscheiden, ob die Lymphe ebenso wie das Blut glykolytische Eigenschaften besitzt, wurde in einem ersten Vers. die Lymphe von einem Hunde aus dem Ductus thoracicus in zwei Gefäſse verteilt aufgefangen, von denen das eine mit der dreifachen Menge A. beschickt war. Bei der in diesem aufgefangenen Lymphe war Glykolyse ausgeschlossen. Diese Lymphe enthielt in 1000 Teilen 0,960 g Zucker; die nicht mit A. versetzte nach 3 Stunden 0,715 g, nach 6 Stunden 0,204 g, nach 12 Stunden 0,186 g, nach 24 Stunden nur noch Spuren Zucker. In einem zweiten Vers. wurde ebenso die Lymphe von einer Kuh genommen u. gefunden: nach 0 Min. 0,345 g, nach 15 Minuten 0,345 g, nach 90 Minuten 0,219 g, nach 150 Min. 0,127 g pro 1000 Teilen, nach 24 Stunden Spuren Zucker. Die Lymphe besitzt also glykolytische Eigenschaften. — II. Glykogen der Lymphe. In der Kuhlymphe wurde nach BRÜCKE-KÜLZ 0,097‰ Glykogen gefunden. Dieses ist nach 24 Stunden zerstört durch ein diastatisches Ferment, dessen Existenz in der Lymphe RÖHMANN nachgewiesen hat. Das Glykogen scheint sich in den geformten Elementen und nicht in dem Plasma zu befinden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1366—68. [17/6.*].) SIEGFRIED.

J. Notkin, *Ein Eiweiſskörper der Schilddrüse.* Vf. hat aus der Schilddrüse einen sehr giftigen Eiweiſskörper, *Thyreoproteïd*, isoliert, der von Tannin und Eisenchlorid je nach der Konzentration flockig oder gelatinös gefällt und durch längeres Stehen unter A. koaguliert wird. In W. ist das Thyreoproteïd unl., ll. in verd. Salzlsgg. und giebt unter gewissen Umständen ein schwer in reduzierende Substanz überführbares Kohlehydrat. Vf. glaubt, daſs dieses giftige Proteïd sich nach Exstir-

pation der Schilddrüse im Körper ansammelt, normaler Weise jedoch von einem Fermente dieser Drüse zers. wird. (Pharm. Z. f. Rufsland **34**. 357—58. 4/6.) SIEGFRIED.

P. Cazeneuve u. **Haddon**, *Über die Ursachen der Färbung und der Koagulierung der Milch durch Erhitzen.* Bei 10—15-stündigem Kochen der Milch an der Luft wird die Milch gelb und koaguliert. Die Koagulation findet statt, sobald die Farbe der Milch eine gewisse Stärke erreicht. Vff. haben die Ursachen dieser Erscheinungen experimentell zu ergründen versucht und schliefsen aus ihren Verss.: 1. das Gelbwerden der Milch rührt von einer Oxydation der Laktose in Ggw. der Alkalisalze der Milch her. 2. Bei dieser Oxydation bilden sich SS., besonders Ameisens., welche die Koagulierung bewirkt. 3. Das koagulierte Kaseïn wird nicht verändert sondern nur durch braune Körper, welche bei der Oxydation der Laktose entstehen, gefärbt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1272—73. [10/6.*].) HESSE.

E. Külz, *Die Gase der Frauenmilch.* Vf. hat durch fünf Bestimmungen in der Milch gesunder Wöchnerinnen folgende Gasmengen im Mittel gefunden:

$$O = 1{,}27 \text{ Vol.-\%}, \quad CO_2 = 2{,}60 \text{ Vol.-\%}, \quad N = 3{,}54 \text{ Vol.-\%}.$$

(Z. Biolog. **32**. 180—84. Marburg. Physiol. Institut.) SIEGFRIED.

P. Bongers, *Über die Ausscheidung körperfremder Stoffe in dem Magen.* Vf. hat bei einer Reihe von Stoffen geprüft, ob sie beim Hunde, subkutan oder mittels Klysma eingeführt, in dem Magen ausgeschieden werden und gefunden, dafs dies geschieht bei: Morphin, Brucin, Veratrin, Caffeïn, Chinin, Antipyrin, Salicylsäure, Chlf., Chloralhydrat, Methylalkohol, A. und Aceton, nicht bei Atropin, Apomorphin und Phenol. Methylalkohol und Aceton gehen teilweise unverändert in den Harn über. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **35**. 415—36. 17/6. Königsberg i. Pr. Labor. f. Pharmakol. u. med. Chemie.) SIEGFRIED.

E. Külz und **J. Vogel**, *Über das Vorkommen von Pentosen im Harn bei Diabetes mellitus.* Vff. finden im Harn schwer kranker Diabetiker und von Hunden, die durch Exstirpation der Pankreasdrüse oder Verfütterung von Phlorhizin zuckerkrank gemacht waren, Pentosen. Dieselben wurden durch ein Osazon, das bei 158° schm. und wahrscheinlich Xylososazon war, nachgewiesen. Zur Darst. dieses Osazons wurde der Harn mit Phenylhydrazin und Eg. erhitzt und das ausgeschiedene, hauptsächlich aus Phenylglucosazon bestehende Osazon, mit W. von 60° ausgezogen. Beim Erkalten krystallisierte das Pentosazon in hellgelben Fäden aus. Heifseres W. zur Extraktion mufste vermieden werden, da sich auch reines Phenylglucosazon, wie Verff. fanden, darin etwas löst. (Z. Biolog. **32**. 185—96. Marburg. Physiol. Institut.) SIEGFRIED.

C. Külz, *Über das Vorkommen von Paramilchsäure in normaler Pericardialflüssigkeit.* Aus 8029 ccm Herzbeutelw., das von 186 gesunden Ochsen stammte, wurde 1,7 g des Zinksalzes einer in A. l. S. erhalten, das nach häufigem Umkrystallisieren sich als reines Zinkparalaktat erwies. (Z. Biolog. **32**. 252—54. Marburg. Physiolog. Institut.) SIEGFRIED.

K. Miura, *Wird durch Zufuhr von Inulin beim Pflanzenfresser die Glykogenbildung in der Leber gesteigert.* Verfütterung von Inulin, welches frei von Stickstoff und Stärke war und im Wasserbade FEHLING'sche Leg. nicht reduzierte, an Kaninchen vermehrte in mehreren Fällen das Leberglykogen, in anderen nicht. Ein Teil des eingeführten Inulins wird im Darme und Magen in Lävulose übergeführt. (Z. Biolog. **32**. 255—65. Marburg. Physiol. Institut.) SIEGFRIED.

K. Miura, *Ist der Dünndarm im Stande, Rohrzucker zu invertieren?* Die Thatsache, dass Rohrzucker im Dünndarm invertiert wird, ist meistens so erklärt worden, dafs das Ferment Invertin mit der Nahrung in den Darm gelange und nicht ein

Bestandteil des Darmsaftes sei. Zur Entscheidung dieser Frage stellt Vf. folgende Verss. an. — A. Versuche mit dem Dünndarm von Tieren. Der Dünndarm eines frisch getöteten Kaninchens invertierte Rohrzuckerlsg. Ferner werden keimfreie Extrakte der Magenschleimhaut, Dünndarmschleimhaut und Dickdarmschleimhaut hergestellt und bei 40° mit Rohrzuckerlsg. digeriert. Die Bestimmung des Drehungsvermögens dieser Lsgg. nach längerer Zeit (bis 60 Stunden) ergab eine starke Invertierung durch den Extrakt der Schleimhaut des Dünndarms, eine nur sehr schwache durch diejenige der Schleimhäute des Magens und Dickdarms. — B. Versuche mit dem Dünndarm von Totgeborenen. Der Dünndarm von totgeborenen oder kurz nach der Geburt gestorbenen Kindern besafs in hohem Grade das Vermögen, Rohrzucker zu invertieren; die invertierende Wirkung des Magens, Kolons, des Pankreas war nur gering. Da der Darm von Neugeborenen bakterienfrei ist, ergiebt sich aus dieser Unters., dafs der Dünndarm als solcher die Fähigkeit besitzt, Rohrzucker zu invertieren. (Z. Biolog. **32**. 266—78. Marburg. Physiolog. Institut.) SIEGFRIED.

K. Miura, *Kommt im Blut Traubenzucker vor?* Vf. hat ebenso wie E. KÜLZ im Rinderblut Traubenzucker als Glukosazon nachgewiesen. (Z. Biolog. **32**. 279—81. Marburg. Physiolog. Institut.) SIEGFRIED.

K. Miura, *Beiträge zur alimentären Glykosurie.* I. Versuche mit Stärke: Selbst nach dem Genufs von 6,4 g asche- und wasserfreier Stärke als Reis pro Kilogramm Körpergewicht trat in dem Harne der gesunden Versuchsperson (Vf., Japaner, 27 Jahre alt, 46,5 kg schwer) kein Traubenzucker auf. — II. Versuche mit Traubenzucker. Eine Stunde, nachdem dieselbe Versuchsperson 345 g lufttrockenen (= 302,155 g wasser- und aschefreien) Traubenzucker in W. und Kaffee gel. zu sich genommen hatte, enthielten 60 ccm entleerten Harnes 0,504 g = 0,84% Traubenzucker, nach 2 Stunden 265 ccm 0,265 g = 0,1% Traubenzucker, nach 3 Stunden gaben die Proben nur Spuren Zucker, später fehlte dieser ganz. Eine andere Versuchsperson erhielt 430 g Traubenzucker in 5 Teilen von halber zu halber Stunde und schied im ganzen 1,1484 g Traubenzucker durch den Harn aus. Eine 14150 g schwere Hündin ferner erhielt an drei nicht aufeinander folgenden Tagen je 80 g Traubenzucker. Es wurden durch den Harn ausgeschieden am 1. Tage: 4,099 g = 5,12%; am 2. Tage: 0,963 g = 1,20%; am 3. Tage: 0,453 g = 0,57% Traubenzucker. — III. Versuche mit Lävulose. Das Versuchsmaterial wurde am Inulinum purissimum Kiliani durch Erhitzen mit 18—20%ig. Schwefels. auf dem Wasserbade, Neutralisation der Fl. mit Bariumcarbonat und Eindampfen des Filtrates zum Sirup dargestellt. Da gröfsere Mengen dieses Sirups bei nüchternem Magen Erbrechen verursachten, wurden 449 ccm desselben = 300 g Lävulose auf zweimal eingenommen. Die Versuchsperson wog 55 kg. Trotz eingetretener Diarrhöe wurden im ganzen 1,773 g = 0,59% Fruchtzucker durch den Harn ausgeschieden. Hiermit stimmten die durch Verss. mit Hunden gewonnenen Resultate überein. — IV. Versuch mit Maltose. Eine 14 kg schwere Hündin erhielt 80 g wasser- und aschefreier Maltose in W. gel. durch die Schlundsonde. Sie schied 2,258 g = 2,82% aus, und zwar, wie aus dem F. des Osazons hervorging, als Maltose. — V. Versuche mit Rohrzucker. Vf. nahm 320 g Rohrzucker und schied im ganzen 3,478 g = 1,08% durch den Harn unverändert aus. Im Speichel war von der 3.—6. Stunde nach der Zuckeraufnahme Zucker nachweisbar. Eine andere Person schied 2,51% und 1,82% der eingenommenen Menge Rohrzucker aus. Hunde schieden im Harn 8,38% von 80 g Rohrzucker bei einem Körpergewicht von 3,7 kg; 0,24% von 80 g Rohrzucker bei einem Körpergewicht von 14 kg aus, und zwar als ein Gemenge von Rohrzucker und Invertzucker. Auch der Speichel war zuckerhaltig. — VI. Ver-

suche mit Milchzucker. Hier enthielt der menschliche Harn 0,132% von 400 g Milchzucker; 0,135% von 450 g; der Hundeharn 2,06—4,49% von 80 g bei einem Körpergewicht von 14 kg. (Z. Biolog. **32**. 281—303. Marburg. Physiolog. Institut.) SIEGFRIED.

W. Pautz u. J. Vogel, *Über die Einwirkung der Magen- und Darmschleimhaut auf einige Biosen und auf Raffinose.* Die Untersz. wurden mit Darmteilen vom Hund und Neugeborenen angestellt und haben ergeben, daſs Maltose vom Magen, Jejunum, Ileum, Dickdarm und von dem Pankreas, Isomaltose vom Jejunum und Ileum, Lactobiose vom Jejunum hydrolysiert wird. Hingegen wurde Raffinose nicht verändert. (Z. Biolog. **32**. 304—7. Marburg. Physiolog. Institut.) SIEGFRIED.

J. Seegen, *Muskelarbeit und Glykogenverbrauch.* Um das Verhältnis zwischen Muskelarbeit und Glykogenverbrauch zu bestimmen, wurde die Arbeitsleistung eines gereizten Muskels (M. quadriceps femoris des Hundes) und der Glykogengehalt, daneben der Zuckergehalt des arteriellen und venösen Blutes bestimmt. Es ergab sich: 1. Das Verhältnis von Arbeit und Glykogenverbrauch ist nicht konstant. — 2. Das Glykogen ist nur zum kleinen Teile Kraftquelle der Muskelarbeit, da bei den Verss. eine im Verhältnis zur normalen Körperarbeit nur geringe Arbeit bei starkem Glykogenverbrauch geleistet wurde. — 3. Nur ein kleiner Teil des Energiewertes des Glykogens wird in mechanische Arbeit umgesetzt. — 4. Aus Punkt 3 schlieſst Vf., daſs die nicht in Arbeit umgesetzte Energie des verbrauchten Glykogens in Wärme verwandelt wird, und daſs das Glykogen die Quelle für die erhöhte Wärmebildung bei starker Arbeitsleistung ist. — 5. Da die Glykogenmenge nicht für die Arbeitsleistung des Körpers ausreicht, so ist der Blutzucker die wichtigste Kraftquelle für mechanische Arbeitsleistung (zu diesem Punkt vgl. **95**. I. 889). (Centr.-Bl. f. Physiol. **9**. 193—96. 1/6. [17/5.].) SIEGFRIED.

C. Chabrié, *Über die chemischen Vorgänge der Knochenbildung.* Vf. stellt folgenden Vers. an: Eine Lsg. von Natriumphosphat und Natriumbicarbonat wird mit einer Lsg. von Chlorcalcium vermischt. Das Filtrat von dem entstandenen Nd. enthält neben Phosphors. Calcium, durch Kohlens. gel. Wird hierzu eine wasr. Emulsion von Lecithin gefügt, so bildet sich allmählich ein Nd. von Calciumphosphat und Calciumcarbonat, indem das Lecithin die Kohlens. bindet (0,092 g Lecithin binden 2,77 ccm CO_2). Aus diesem Vers. schlieſst Vf., daſs das aus den zerstörten Blutkörperchen hervorgehende Lecithin eine hervorragende Rolle bei der Verknöcherung der Knorpel spiele. Ist pathologische Milchs. zugegen, so hindert diese nicht nur die Calcifikation durch Auflösen des Calciumcarbonates und Calciumphosphates, sondern auch durch Zers. des Lecithins unter Bildung von Fetts. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1226—28. [4/6.].) SIEGFRIED.

H. Weiske, *Weitere Beiträge zur Frage über die Wirkung eines Futters mit sauren Eigenschaften auf den Organismus, insbesondere auf das Skelett.* Pflanzenfresser gehen bei ausschlieſslicher Körnernahrung allmählich zu Grunde, weil die sauren Aschenbestandteile, zu denen die bei der Oxydation von Proteïnkörpern entstehende Phosphors. und Schwefels. kommt, einen Säureüberschuſs im Körper hervorrufen, den der Pflanzenfresser im Unterschiede vom Carnivoren nicht durch stärkere Ammoniakbildung neutralisieren kann. Wird dem Körnerfutter Calciumcarbonat beigemengt, so treten die schädlichen Wirkungen des Säureüberschusses zurück. Die vorliegenden Verss. an jungen Kaninchen sollten entscheiden, ob eine gleich günstige Wirkung Zugabe von Calciumphosphat und Calciumsulfat zu ausschlieſslichem Haferfutter ausübten. Diese Frage wurde durch die Ergebnisse mit nein beantwortet, namentlich erwies sich Calciumsulfat als wirkungslos. Die Säurewirkung des Futters

äufserte sich in erster Linie bei dem Skelett, welches im Wachstum stehen blieb u. an Mineralbestandteilen verlor. Nicht das gleiche gilt von den Zähnen, welche trotz des S. produzierenden Futters wuchsen. (Ztschr. Physiol. Chem. **20**. 595—605. 29/5. April. Breslau.) SIEGFRIED.

W. Weintraud, *Über den Einfluſs des Nucleïns der Nahrung auf die Harnsäurebildung.* Die Verss. wurden mit Thymusnahrung angestellt und zeigten, daſs das nucleïnhaltige Material in dem Darmkanal des Menschen trefflich resorbiert wird u. eine starke Vermehrung der Harnsäurebildung und -ausscheidung zur Folge hat. Daraus ergiebt sich, daſs nucleïnhaltige Nahrung dort vermieden werden muſs wo eine vermehrte Harnsäurebildung als Ursache der krankhaften Erscheinungen angenommen wird. Die Möglichkeiten der Harnsäurebildung unter diesen Verhältnissen sind zweierlei Art: entweder es wirkt das resorbierte Nucleïn lediglich auf die Bildung und den Zerfall der Leukocyten und steigert so indirekt die Harnsäurebildung, oder es werden die im Nucleïn vorgebildeten Xanthinkörper direkt nach ihrer Resorption in Harns. übergeführt. Den die erste Möglichkeit prüfenden Versuchsergebnissen legt Vf. keine groſse Bedeutung bei. Man kann aber wohl annehmen, daſs der Organismus die Fähigkeit besitzt, die in dem Darmkanal resorbierten und in die Zirkulation übergetretenen Xanthinbasen zum Teil zu zerstören, direkt zu Harnstoff umzuwandeln, und daſs er nur aus einem Teil derselben Harns. bildet. Ob diese Annahme richtig ist, werden in Ausführung begriffene Harnsäurebestimmungen im Blute Auskunft geben. Andererseits ist auch die Annahme berechtigt, daſs alle resorbierten Xanthinbasen in Harns. umgewandelt werden, und daſs von der gebildeten Harns. ein Teil wieder im Organismus zerstört wird. (Berl. klin. Wchschr. **32**. 405—9. [1/3.*] Physiol. Ges. Berlin.) PROSKAUER.

W. Pautz, *Zur Kenntnis des Stoffwechsels Zuckerruhrkranker.* Bei fettreicher Nahrung wird in 24 Fällen der Stickstoffverlust dnrch den Kot bei Diabetikern im Mittel 7,59%, im Minimum 1,74%, im Maximum 12,97%, der Fettverlust im Mittel 3,54%, im Minimum 1,06%, im Maximum 9,42% gefunden, während bei Gesunden ersterer 5,05% im Mittel, 4,02% im Minimum, 6,37% im Maximum und letzterer 3,56% im Mittel, 2,93% im Minimum, 4,84% im Maximum betrug. Der Fettverlust steigt nicht gleichzeitig mit dem Stickstoffverlust bei den Diabetikern gegenüber den Gesunden. Die Fettausnützung ist bei Diabetikern meist nicht schlechter als normal, teilweise sogar besser. Die Eiweiſsausnützung ist bei längerer Dauer der Erkrankung schlechter, während die Fettausnützung von dieser unabhängig ist. Im allgemeinen ist in diesen Fällen von reinem Diabetes mellitus die Ausnützung nicht wesentlich schlechter als in der Norm.

Das Kalorienbedürfnis der Diabetiker war nicht gröſser als das der Gesunden, der Stoffumsatz also nicht vermehrt. (Z. Biolog. **32**. 197—251. Marburg. Physiolog. Institut.) SIEGFRIED.

L. Lewin, *Die Wirkungen des Phenylhydroxylamin.* Im organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Charlottenburg hatte sich ein Student bei der Darst. des Phenylhydroxylamins aus Nitrobenzol, dadurch daſs der Kolbeninhalt sich über dessen Kleider ergoſs, eine schwere Vergiftung zugezogen. Vf. hat festgestellt, daſs diese Vergiftung von der Nitrobenzolvergiftung verschieden ist und vorwiegend in Zerstörung von roten Blutkörperchen unter Bildung von Methämoglobin seine Ursache hat. Im Gegensatz zur Hydroxylaminvergiftung entsteht bei dieser kein Hämatin. Die alkoh. Lsgg. von Phenylhydroxylamin wie anderer Gifte begünstigen besonders die Resorption durch die Haut. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **35**. 401—14. 17/6. Berlin. Privat-Labor. v. Prof. LEWIN.) SIEGFRIED.

Manfredi Albanese, *Über das Verhalten des Caffeïns und des Theobromins im*

Organismus. Versuche an Hunden ergaben, dafs Caffeïn, per os gegeben, im Harne nicht als solches ausgeschieden wird, dafs aber an seiner Stelle ein Monomethylxanthin, das mit Hilfe der DRECHSEL-BALKE'schen Kupfermethode isoliert wurde, auftritt. Dieses aus dem Caffeïn, dem Trimethylxanthin, entstandene Methylxanthin ist ein Stoffwechselzwischenprodukt, denn wurde es einem Hunde subkutan injiziert, so wurde es bis auf einen äufserst kleinen Rest, der im Harne ausgeschieden wurde, weiter zers. Das Methylxanthin ist wahrscheinlich mit dem Heteroxanthin identisch. Auch Kaninchen und Menschen schieden nur einen kleinen Teil des eingenommenen Caffeïns durch den Harn aus. — In bezug auf die Harnausscheidung verhält sich Methylxanthin wie Caffeïn, indem es bei Kaninchen stark diuretisch wirkt, bei Hunden nicht.

Auch Theobromin zers. der Hund zum Teil zu Methylxanthin. (Arch. exp. Pathol. und Pharmak. **35**. 449—66. 17/6. Strafsburg. Labor. f. exper. Pharmakol.)
SIEGFRIED.

J. W. Pickering, *Synthetische Kolloide und Koagulation.* Die drei von GRIMAUX dargestellten Kolloide (das eine durch Erhitzen von Amidobenzols. auf 125°, das zweite durch Erhitzen dieses auf 135°, das dritte durch Erhitzen von Asparagins. erhalten) erzeugen intravaskulär bei durch Ä. narkotisierten Kaninchen injiziert dieselben Erscheinungen, wie Nukleoalbumine, vor allem starke Koagulation. Pepsin in 2%iger Salzs. verdaut das dritte Kolloid bei 38° sehr langsam, nach 14 Tagen noch unvollkommen, das erste noch schwieriger und das zweite gar nicht. Aber das erste und dritte geben nach der Einw. der Pepsinsalzs. eine sehr rote Biuretreaktion wie die Peptone. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1348—51. [17/6.*].)
SIEGFRIED.

J. Vogel, *Zur Strychninvergiftung der Hühner.* Die bekannte Thatsache, dafs Strychnin auf Hühner nur in verhältnismäfsig grofsen Dosen wirkt, liefs es möglich erscheinen, dafs ein Übergang von Strychnin in die Eier stattfindet. Die hierüber angestellten Versuche ergaben völlige Abwesenheit des Strychnins in den Eiern von Hühnern, die mit nicht letalen Dosen von Strychnin gefüttert waren. (Z. Biolog. **32**. 308—11. Marburg. Physiolog. Institut.)
SIEGFRIED.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

M. Rubner, *Die strahlende Wärme irdischer Lichtquellen in hygienischer Hinsicht.* II. *Über die Gröfse der Wärmestrahlung einiger Beleuchtungsvorrichtungen* (**94**. II. 331). Bei der Untersuchung wurde jede auf die Strahlung untersuchte Lichtquelle zu gleicher Zeit und während der Strahlung auf ihre Helligkeit geprüft; alle Angaben beziehen sich auf eine Spermacetkerze als Einheit. Für die Gesamtwärmeproduktion wurde das JUNKER'sche Kalorimeter, für die Lichtmessung das WEBER'sche Photometer und zur Messung der Wärmestrahlung ein Thermomultiplikator angewandt. Geprüft wurden Kerzen, freibrennende Gasflammen, Schnitt- und Zweilochbrenner, Rund- (Argand-) -brenner, das AUER'sche Gasglühlicht, das Magnesiumlicht, das elektrische Glüh- und Bogenlicht, schliefslich Petroleumlampen.

Die Wärmestrahlung erwies sich nicht nur, wie die tägliche Erfahrung lehrt, für die verschiedenen Beleuchtungseinrichtungen als etwas sehr ungleiches, sondern es ergab sich auch, dafs, für die gleiche Helligkeit berechnet, den einzelnen Lichtquellen eine ganz verschiedene Strahlung zukommt. Folgende Tabelle enthält die wesentlichsten Resultate zusammengestellt:

	Gemessen bei Lichtstärke	Wärme pro eine Kerze in Cal. pro 1 Stde. nach Abzug der Wärme des Wasserdampfes	Gr. cal. pro ein Quadratzentim., 1 Min. u. 37,5 cm Abstand vom Multiplikat.	Mittel in Mikrocal.
Wachs	1	?	0,01158	
Paraffin	1	73	0,01015	10,81
Talg	1	77	0,01055	
Stearin	1	82	0,01095	
Leuchtgas, Einlochbrenner	1	110	0,01053	
Leuchtgas, Schnittbrenner	1—2	102,5	0,01405	
„ „	3,5—5	—	0,00902	
„ „	6,4—16,5	73,20	0,00776	5,33—7,76
„ „	20,0—24,0	—	0,00533	
„ Argandbrenner	8	—	0,00933	
„ „	14	—	0,00677	
„ „	18	—	0,00777	7,27
„ „	20	48,47	0,00693	
„ „	34	48,47	0,00760	
Auerlicht, neu	65	7,92	0,00116	
„ „	67	7,97	0,00131	1,25
„ „	57	8,30	0,00129	
Petroleumflachbrenner . .	2,7	75,70	0,01354	
Petroleumduplexbrenner .	17,3	42,72	0,01697	14,44
„ „	16,0	36,00	0,01400	
Petroleumrundbrenner . .	50,0	30,06	0,01322	
Elektrisches Glühlicht . .	1,8	35,88	0,06245	
„ „	1,2	31,74	0,02594	
„ „	11	2,39	0,00253	
„ „	30	6,08	0,00299	2,63
„ „	70	3,21	0,00238	

Die relative Wärmestrahlung zeigte sich unabhängig von der Menge der bei der Lichterzeugung entwickelten Wärme; ihre Gröfse schwankt bei den aufgeführten Fällen von 1,25 Mikrocalorien bis 14,44, als um das 12-fache. Am ungünstigsten stellen sich die Petroleumlampen, dann erst folgt das Kerzenlicht, Argand-, Schnitt- und Zweilochbrenner. Am günstigsten verhält sich das Glühlicht (**95**. I. 1075) und das Bogenlicht. Die letzteren nähern sich allmählich einer idealen Lichtquelle, deren Wärmestrahlung verschwindend klein sein sollte. Die Schnittbrennerstrahlung hängt offenbar mit der Gröfse des Brenners näher zusammen; teils giebt derselbe Brenner bei verschiedenem Konsum, teils Brenner für verschiedenen Konsum bestimmt, eine sehr ungleiche relative Wärmestrahlung. Man kann also nur mittlere Angaben machen unter der Annahme, dafs eben solche Brenner im allgemeinen mit etwa 16 bis 20 Kerzen verwendet werden. Das gleiche gilt für die Zweilochbrenner. Gasglühlichtsorten differieren ungemein je nach der Komposition des Netzes u. des Zeitraumes der Benutzung. Die elektrischen Glühlampen zeigen für den Fall, dafs man sie bis zu dem gleichen Grade in Anspruch nimmt, d. h. bis zu gleichen Qualitäten den Strom steigert, ziemlich einheitliche Verhältnisse der relativen Strahlung. Die Strahlungswerte für Kerzen, Petroleumlampen und Argandbrenner nähern sich bei maximalster Inanspruchnahme der Flamme ungemein.

Was die Ausnutzbarbeit der Leuchtkraft anbetrifft, so wird man von dem Satz ausgehen, dafs der Wert einer Beleuchtungseinrichtung nach der photometrischen Messung allein nicht beurteilt werden kann, sondern nur, wenn man neben der Lichtstärke auch den relativen Strahlungswert kennt. Als Ausnutzbarkeit bezeichnet Vf.

die in Meterkerzen ausgedrückte Lichtmenge; sie ergiebt sich auf den idealen Grenzwert der Bestrahlung (Gr_1) und den höheren praktischen (Gr_2) berechnet (**94.** II. 331) für:

	Ausnutzbarkeit in Meterkerzen	
	für Gr_2	für Gr_1
Kerzen	33,7	20,22
Petroleum	36,2	21,75
Schnittbrenner	67,1	40,50
Argandbrenner	53,9	33,50
Elektrisches Glühlicht	149,1	89,5
Gasglühlicht	273,9	164,3
Bogenlampe	649,0	389,9

(Arch. Hyg. **23**. 193—293. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Albert Edinger, *Ein chemischer Beitrag zur Stütze des Prinzips der Selbstdesinfektion.* Die Stoffe, welche die Schutzkraft gegen die von Bakterien abgesonderten Gifte ausmachen, sind vor allem im Sekret der Schleimhäute u. Speicheldrüsen, also hauptsächlich und zunächst im Munde selbst zu suchen. Die Desinfektionsfähigkeit des Speichels, verbunden mit der im Organismus produzierten S., liefsen es dem Vf. als möglich erscheinen, gewisse, für die reine Chemie zugängliche Prozesse theoretisch aufzuklären und praktisch zu verwerten. Die im Pflanzenreiche vorkommenden Gifte lehnen sich entweder an den Chinolin- oder den Isochinolinring an. Das Isochinolin mufste man eine Zeit lang nach der CLAUS'schen Rk. (Addition von Halogenalkylen, Zers. mit feuchtem Ag_2O und ätzenden Alkalien) als das einfachst konstituierte Alkaloid auffassen. Spätere Verss. ergaben, dafs die Additionsprodd. des Pyridins bei der oben erwähnten Zers. und mithin die Funktionen des N-Atoms des Pyridins dieselben waren, wie diejenigen des Isochinolins; somit war das Pyridin das allereinfachste Alkaloid.

Während Vf. mit der Aufklärung dieser Fragen beschäftigt war, u. namentlich die Frage zu beantworten suchte, in welcher Form das Ätzkali auf jene Körper einwirke, stellte ZIEGLER die Grundlage des Prinzips der Selbstdesinfektion fest, dem zufolge dieselbe nicht nur durch Lebewesen, welche den infizierenden Mikroben feindlich entgegenwirken, verursacht werde, sondern dafs auch chemisch definierbare Substanzen vorhanden sein müssen, welche den Organismus zu schätzen im stande sind. Zu diesen Stoffen rechnet Vf. das Rhodankalium (daher der Speichel Schutz verleihend wirke), bezw. die Rhodansäure. Die Anlagerung von Rhodanwasserstoffs. an organische Stoffe soll nun — so expliziert Vf. weiter — Verbb. erzeugen, welchen die Schutzwirkung zukommt.

Aus diesen Betrachtungen sind Verss. (von LANDMANN und MÜLLER angestellt) mit einer Reihe von Rhodanaten hervorgegangen, welche die Wirksamkeit derselben gegen verschiedene pathogene Mikroben zeigen. So wurden vom Chinolinbenzylrhodanat in einer Bouillonrhodanatlsg. von 5‰ Konzentration Cholerabacillen, 1‰ Diphtheriebacillen, 15‰ Staphyloc. aureus in einer Stunde vernichtet. Sehr geringe Mengen obiger Verb. wirken stark wachstumshemmend. Ferner wurde die Wirksamkeit dieser Körperklasse als Streupulver untersucht und auch in diesem Falle als baktericid befunden. Danach müfste man auf solche Stoffe im Organismus fahnden, denen die Gruppe $\equiv N—S—C\equiv$ eigen ist. Die mit Körpern gedachter Art gemachten Verss. berechtigen, sobald man die aus dem Teer entnommenen Rohbasen für desinfektive Zwecke verwendet, zu der Hoffnung, billige, relativ ungiftige und energische Desinfektionsmittel zu erhalten, welche in ihrer Wirksamkeit „stellenweise der Carbols.

und dem Sublimat gleichkommen, ohne deren giftige, ätzende Eigenschaft zu haben". (Dtsch. med. Wchschr. **21**. 381—83. 13/6. [18/3.*] Verein f. inn. Med. Freiburg i. Br.) PROSKAUER.

A. Müller, *Bakteriologische Untersuchung über die Edinger'schen Rhodanate.* Die Arbeit enthält die in dem EDINGER'schen Vortrag (s. vorst. Ref.) angeführten Desinfektionsversuche ausführlich geschildert. Verwendet wurden Chinolinbenzylrhodanat, Chinolinrhodanat u. o-Oxychinolinmethylrhodanat. Auf Grund der dabei erzielten Ergebnisse hinsichtlich der desinfizierenden Kraft und der sonstigen physiologischen Eigenschaften genannter Verbb. glaubt Vf., dafs dieselben in vollem Mafse einen Beitrag zur Stütze der Theorie der Selbstdesinfektion bilden. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **17**. [I. Abtlg.] 705—10. Bakteriol. Laborator. Krankenhaus. Frankfurt a. M.) PROSKAUER.

Possetto Giovanni, *Über die Zusammensetzung einiger Pflanzenfarbstoffe, welche zur Färbung von Nahrungsmitteln verwendet werden.* Vf. untersucht die Prodd. des Hauses BRETON in Parigi. Die Resultate der Unters. sind in der folgenden Tabelle zusammengefafst:

Bestandteile der bei 100° getrockneten Farben	Gelb	Grün	Rot	Blau	Violett	Orange	Kaffee
Gelbholz	20,00	18,05	—	—	—	—	—
Zinnoxyd	80,00	72,20	84,7	—	73,80	75,98	77,00
Indigokarmin . . .	—	9,75	—	97,51	12,87	—	-
Kochenillekarmin . .	—	—	15,30	—	13,33	—	—
Pflanzengelb . . .	—	—	—	—	—	24,02	23,00
Sulfate	—	—	—	2,49	—	—	—
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
W. in den Pasten .	73%	71%	69%	78%	72%	70%	73%

Die zinnhaltigen Farben sind Lacke, welche l. Zinnsalze nicht enthalten, und über deren etwaige Schädlichkeit physiologische Verss. entscheiden sollen. (L'Orosi **18**. 109—16. April.) FROMM.

E. Utescher, *Gutachten über die Möglichkeit der Unterscheidung des Kunsthonigs von Naturhonig.* Die vom Vf. behandelte Frage besitzt augenblicklich für Deutschland ein zolltechnisches Interesse. Eine sichere Methode zur Unterscheidung des Kunst- und Naturhonigs lag bisher nicht vor; übereinstimmend erklärten alle Sachverständigen, dafs es zur Zeit unmöglich sei, das Kunstprodukt vom Naturprodukt in allen Fällen zu unterscheiden. Da trat in jüngster Zeit F. FILSINGER mit einer rein empirischen Rk. hervor, welche diesen Zweck angeblich sicher erfüllen sollte. Setzt man nach FILSINGER 1 Tropfen Bleiessig zu 15 ccm einer 20%igen Honiglsg., so soll sich die Lsg. des Kunsthonigs unter Abscheidung eines Bodensatzes leicht klären, während Naturhonig dabei trübe bleiben soll. Bei der Nachprüfung dieser Rk. durch Vf. liefs diese Probe völlig im Stich. Die weiteren Mitteilungen Vfs. über die früher hier und da angeführten Unterscheidungsmerkmale, z. B. Ameisensäuregehalt, Eiweifsgehalt etc., bringen nichts Neues. (Apoth.-Ztg. **10**. 278—79. 285—87. Hamburg.) HEFELMANN.

Niederstadt, *Fälschungen in Deutschland.* 8 von 50 Proben getrockneter Äpfel enthielten 0,05—0,055% ZnO. — Milch: Trotz des niedrig normierten Mindestgehalts an Fett von 2,7% für Hamburg, bleibt der Fettgehalt oft darunter; als „halbentrahmte Milch" wird ein Prod. mit 1,8% verkauft; entrahmte Milch enthielt 0,2—0,15% Fett. Sterilisierte Milch war stets von guter Beschaffenheit. —

Wein: griechischer Wein kam über Frankreich als französischer in den Handel. — Spezialitäten: Rattengift aus Fett und Scyllawurzeln erwies sich wirkungslos; Haarfärbemittel enthielten $AgNO_3$ u. Anilin, eine Haarsalbe beträchtliche Mengen S. (Rev. intern. falsific. **8**. 163 u. 164. Hamburg.) SCHMITZ-DUMONT.

A. Lam, *Fälschungen in Holland.* Milch von 246 Proben Vollmilch waren 18 abgerahmt, 8 gewässert, 6 abgerahmt und gewässert, Fettgehalt der unters. Proben 1,94—4,9%. Vergleichende Fettbestimmungen nach dem Verf. v. GERBER u. nach dem gewichtsanalytischen zeigten bei 93% Differenzen $<0{,}1$%; doch wurde in einzelnen Fällen ein Unterschied bis 0,4% gefunden, weshalb für gerichtliche Zwecke das Verf. v. GERBER nicht angewandt wurde. Entrahmte Milch enthielt Fett 0,35—1,3% Trockensubstanz 6,78—10,57%, Asche 0,54—0,80. — Butter u. andere Fette: Von 23 Proben Butter waren 4 mit Margarine versetzt, REICHERT-MEISSL-Zahl 7,0, 5,7, 7,8 u. 6,1. Fettbest. nach GERBER in Margarine u. Butter gab unter sich bis auf 0,2% übereinstimmende, gegenüber der gewichtsanalytischen Best. um 5—28% zu niedrige Resultate. — Mehl, Maismehl enthielt Reifs- und Kartoffelstärke. — Dürräpfel, eine Probe enthielt 0,032% ZnO. — Gewürze: Zimmtpulver gab 9,5% Asche, wovon 65% unl. in HCl. Pulver von schwarzem Pfeffer enthielt 7,1—7,3% Asche, Macis 2,2—3,1%, Piment 3,8—5,5%, Gewürznelken 5,1—6,26%. Eine Gewürzkomposition, „Rommelkruit", enthielt 15,5—19,6% Asche, wovon 50 bis 60% unl. in HCl, herrührend von zugesetztem Bolus. Pulver aus verdorbenen (verschimmelten) Muskatnüssen zeigte 24,3—25,1% Ätherextrakt, braun; zur Neutralisation der S. in 1 g wurden 6,6—7,1 ccm $^1/_{10}$ N.-NaOH-Lsg. gebraucht; Asche 6,2% herrührend von beigemengtem CaO. Pulver aus frischen Muskatnüssen zeigte 37,3% Ätherextrakt, gelb; 3% Asche u. brauchte 3,0—3,5 ccm $^1/_{10}$ N.-NaOH-Lsg. zur Neutralisation. — Zuckerwaren, in 2 Proben Bonbons fand sich etwas Zn, in einigen anderen etwas Alaun; kleine Zuckerkügelchen enthielten 46,8% Asche, hauptsächlich $CaSO_4$. — Fleisch, verdorbenes, aus einer Probe wurden Ptomaine isoliert, deren physiologische Wirkung auf Mäuse zu keiner Entscheidung führte. (Rev. intern. falsific. **8**. 165—67. Städtisches Labor. Rotterdam.) SCHMITZ-DUMONT.

Pharmazeutische Chemie.

Eschbaum, *Über destilliertes Wasser.* Vf. hält den von der Pharmakopöe im destillierten W. zulässigen Gehalt an organischen Stoffen (100 ccm W. sollen 0,3 ccm offizinelle Permanganatlsg. nicht vollständig entfärben) für zu hoch. Die häufige Zers. von KJ-Lsg. ist auf die oxydierende Eigenschaft des angewandten destillierten W. zurückzuführen. Dieselbe verringert sich, wenn destilliertes W. vor dem Gebrauch ausgekocht wird. Ein sehr scharfes Reagens auf oxydierende Substanzen im W. ist Tetramethylparaphenylendiamin. Die mit einigen Tropfen Eg. versetzte 1%ige Lsg. desselben, durch Schütteln mit Zinkstaub entfärbt, giebt mit W., welches Spuren oxydierender Substanzen enthält, rasch Blaufärbung. (Pharm. Ztg. **40**. 390. 12/6.) v. SODEN.

A. Tschirch. *Untersuchungen über die Sekrete. 12.* **A. Bauer**, *Über das Burseraceen-Opoponax.* Das von C. HAAF (Bern) u. SCHIMMEL & Co. (Leipzig) bezogene rohe Gummi Opoponax enthielt 19% Harz, 6,5% äther. Öl, 70% Gummi, Pflanzenreste etc. (Rückstand der alkoh. Extraktion), W. und Verlust 4,5%. Umbelliferon und S konnten nicht nachgewiesen werden. — A. Harze. a. Darst. der Reinharze und Unters. derselben. Durch successive Behandlung der Droge mit PAe., Ä., NH_3 u. A. wurden drei Harze isoliert, α-Panax-Resen, $C_{33}H_{54}O_4$, β-Panax-Resen, $C_{33}H_{52}O_5$, Panaxresinotannol, $C_{54}H_{50}O_8$. Dieselben lassen sich weder verseifen, noch reduzieren,

geben anscheinend mit konz. HNO_3 Nitroverbb. und lösen sich in schm. Alkali ohne erhebliche Mengen Fettss. abzugeben, auf. Die beiden Resene sind vorläufig den indifferenten Harzen hinzuzurechnen, das Resinotannol dürfte ein Harzalkohol sein, derselbe giebt mit Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid graubraune Verbb., die nicht krystallisieren. — b. Unters. der Rückstände der äther. Öldestillation. *Chironol.* Die Rückstände (von SCHIMMEL & Co. bezogen) waren aus der durch gespannten Dampf vom äther. Öl befreiten Droge gewonnen. Sie wurden mit Ä. extrahiert, die äther. Lsg. wurde mit NH_3 ausgeschüttelt u. das nach dem Verdunsten des Ä. zurückgebliebene braune Harz in A. gel. und mit W. als gelbe M. gefällt. Durch weiteres Behandeln derselben mit A. und Ä. erhielt man schliefslich das Chironol, $C_{28}H_{46}O$, als weifse Krystallmasse mit alkoh. Eigenschaften. Es ist ll. in Ä., Chlf., Bzl., PAe., w. A., Eg., unl. in wss. Alkalien, F. 176° (unkorr.). *Acetylchironol*, $C_{28}H_{47}O(CH_3CO)$, entsteht nach 15-stünd. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (Rohr), weifse Krystalle, F. 196°. *Benzoylchironol*, $C_{28}H_{47}O(C_6H_5CO)$, F. 186°. Mit Zn-Staub und Eg. reduziert sich Chironol zu einem Körper $C_{22}H_{40}O$, mit Br findet lebhafte Rk. statt. *Chironolsäure*, $C_{28}H_{46}O_4$, entsteht durch Versetzen einer Lsg. von Chironol in Eg. mit Permanganat, in Eg. gel.; weifse Flocken, F. ca. 108°, sll. in A., swl. in PAe. — Aus den Rückständen wurden die gleichen Harze wie aus der Droge selbst gewonnen. Chironol konnte ebensowenig aus dem rohen Opoponax wie aus den gereinigten Harzen oder aus der nur mit gewöhnlichem Wasserdampf behandelten Droge isoliert werden, und glaubt Vf., dafs dasselbe seine Bildung dem Einw. von gespanntem Dampf von höherer Temperatur auf Opoponax verdankt. — B. Äther. Öl. Durch Destillieren des harzhaltigen Rohöles mit H_2O-Dampf, Verseifen und Fraktionieren wurde ein bei 250—255° sd., farbloses Öl von schwachem Geruch der Formel $C_{56}H_{96}O$ gewonnen. — C. Bitterstoff. Aus dem vom Auskochen des Resinotannols resultierenden W. in unreinem Zustand gewonnen. — D. Gummi konnte in weifslichen Körnern aus der Droge ausgelesen und durch Lösen in h. W. und Fällen mit A. fast farblos erhalten werden. (Arch. der Pharm. **233**. 209—20/5. [27/3.] Bern. Pharm. Univ.-Inst.) v. SODEN.

Kobert, *Über den Kwafs.* Der Kwafs ist ein durch sauere und alkoh. Gärung aus Mehl oder Malz oder Brot oder einem Gemische derselben bereitetes, im Stadium der Nachgärung befindliches, alkoholarmes und hopfenfreies Getränk, dem gewürzige Zusätze (Pfefferminz) gemacht werden können. Derselbe ist erfrischend und durstlöschend, zeigt selbst, in gröfseren Mengen genossen, keine schädliche Wirk. des Alk. und eignet sich als Getränk für den gemeinen Mann u. für solche Patienten, denen aus irgend einem Grunde der Genufs von Wein und Bier untersagt ist. Nur bei Hyperacidität des Magens und abnormen Gärungen im Magen und Darm, namentlich bei Flatulenz, ist Kwafs nicht zu nehmen. Die chem. Zus. ist je nach der Darst.-Temperatur u. dem Alter des Getränkes verschieden. Die Unters. von 20 verschiedenen Kwafssorten ergab:

D. . . .	1,006—1,016	Essigs. . .	0,007—0,082%
A. . . .	Spur—2,6 Vol.-Proz.	Milchs. . .	0,18 —0,48%
CO_2 . .	0,035—0,159%	Extrakt . .	1,0 —5,2%.

Zur Darst. des Kwafs bringt man in einem, etwa 20 l fassenden Gefäfse W. zum Kochen, und in dieses dann 400 g Roggenmehl und 800 g Roggenmalz, darauf noch 800 g in Scheiben geschnittenes, gut getrocknetes Schwarzbrot. Nachdem dies gut durchgekocht ist, läfst man erkalten, siebt die Fl. ab, fügt 600 g Zucker und etwas im Kwafs zerrührte Hefe hinzu, läfst drei Stunden gären, gieſst in Flaschen, in die man schon vorher je drei grofse Rosinen gebracht hat, und läfst bei niedriger Temperatur nach dem Verkorken der Gefäfse zwei Tage oder länger stehen. (Wien. klin. Rundsch. **1895**; Therap. Monatsh. **9**. 273—74.) PROSKAUER.

L. Lewin, *Die Resorptionsgesetze für Medikamente und die maximalen Dosen des Arzneibuches.* Vf. legt die Gesichtspunkte dar, nach denen die Auswahl der mit einer Maximaldosis zu belegenden Stoffe getroffen werden muſs. Danach ist jede in Apotheken vorrätig gehaltene Arzneimischung, die ein maximal dosiertes Medikament enthält, ebenfalls maximal zu dosieren. Dann ist jeder Arzneistoff maximal zu dosieren, der nachweislich durch Zers., Paarung oder andere Vorgänge eine maximal dosierte Substanz im menschlichen Körper bildet. Dieses ist z. B. der Fall für die gleichzeitige Applikation von Jodkalium u. Unguent. Hydrargyri, wobei sich Quecksilberjodid bildet, das maximal dosiert ist. Chininsalz, Antipyrin, Kaliumchlorat ist ebenso zu behandeln.

In zweiter Linie kommen die Höhe u. die Verbrauchszeit der maximalen Dosen in Betracht, deren Feststellung bisher „empirisches Machwerk und deshalb dem Irrtum unterworfen ist.“ Man muſs die Einzel- und Tagesdosen einheitlicher in ihrem gegenseitigen Verhältnis gestalten und das, was unter Tagesdosis zu verstehen sei, präziser formulieren. Es ist notwendig, die mindeste Zeitspanne festzusetzen, in welcher der Aufbrauch des verschriebenen, mit einer maximalen Tagesdosis versehenen Mittels gestattet ist. Einer derartigen Feststellung ist ein gewisser Durchschnitt der Resorptions-, resp. Eliminationszeit zu Grunde zu legen. Eine besondere Durcharbeitung erheischen ferner dringend die Dosen der Medikamente. Sulfonal, das bis jetzt zu 4 und 8 g normiert war, müſste statt seiner jetzigen Begrenzung von 2 und 4 g eine solche von 1,5 und 3 g erhalten. Zu erniedrigen ist Amylenhydrat, Paraldehyd u. vor allen Dingen Chloralhydrat. Statt 3 u. 6 g müssen 1,5 u. 3 g dafür festgesetzt werden. Ebenso ist es nicht angebracht, für verschiedene Resorptionsorte eines Medikamentes verschieden hohe Gaben zu normieren, wie dies die Schweiz. Pharmakopöe thut. Es wird notwendig sein, um einheitliche Grundlagen für künftige Feststellung der Resorption im und am menschlichen Körper zu erlangen, die Verhältnisse klarzulegen. Nach dieser Richtung hin hat Vf. bereits Verss. angestellt, welche zu folgenden Gesetzen der Resorption geführt haben: 1. Jede gesunde Schleimhaut resorbiert, abgesehen von gewissen Modifikationen, die durch die chem., resp. physik. Qualität des Resorbendums bedingt sind, direkt proportional ihrer mit dem Mittel in Berührung kommenden Fläche. Eine Ausnahme macht die Blasenschleimhaut, deren Resorptionsfähigkeit auch für ätzende Stoffe gleich Null ist. — 2. Jede Schleimhauteinheit resorbiert direkt proportional ihrer Temperatur; dies hat nach oben Geltung bis 42° C. — 3. Von der unverletzten Haut aus finden wss., sie nicht verändernde Arzneilösungen oder ebensolche mit Fett verriebene Stoffe keinen Eingang in das Blut. Die Haut führt aber sonst nicht resorptionsfähige Substanzen bis zu den resorbierenden Schichten, wenn a. die betreffenden Stoffe ätzen, also die Haut zu einer Wundfläche machen, b. die angewandte Substanz in flüchtigen Excipienzien, wie Alkohol, Chloroform etc., gelöst sind, c. gewisse, sehr fein verteilte Substanzen durch langes, energisches, Hautröte erzeugendes Einreiben in die Haut gedrückt werden und hier bis zu den Kreislauforganen vorrücken. — 4. Unterhautsgewebe, seröse Häute, Muskelgewebe und die parenchymatösen Geweben verhalten sich wie Schleimhäute. Das gesunde Hornhautgewebe resorbiert nicht. Langes Bedecktsein desselben mit einer nicht ätzenden Arzneilsg. läfst dieselbe in das Auge diffundieren, doch aus anatomischen Gründen nicht bis zum Glaskörper. — 5. Respirable Gase und Dämpfe gehen von der Lunge aus in jeder beliebigen Menge in die Blutbahn über. — 6. Welche Änderungen in der Resorptionsgröfse u. Resorptionsschnelligkeit auch immer an organisch erkrankten Schleimhäuten und anders gearteten kranken Geweben bestehen mögen, unabhängig hiervon hat auch für sie die Gröfse und Temperatur der resorbierenden Fläche die oben erwähnte gesetzmäfsige Geltung. — 7. Wunden resorbieren wie Schleimhäute, auch Wunden der Hornhaut.

Die Nutzanwendung der Resorptionsgesetze auf die maximalen Dosen für den praktischen Arzt werden im Schlußkapitel an Beispielen auseinandergesetzt. (Dtsch. med. Wchschr. **21**. 229—31. Berlin.) PROSKAUER.

G. Vignolo, *Über das Hypnoacetin.* Das Hypnoacetin ist ein Acetyl-p-amidophenol, dessen Phenolwasserstoff durch den Rest $-CH_2.CO.C_6H_5$ des Acetophenons (Hypnons) ersetzt ist. Die Darst. dieser Verb. ist nicht angegeben, sie ist nicht durch Alkylierung des p-Nitrophenols, Reduktion u. Acetylierung, auch nicht durch Alkylierung des p-Amidophenols und darauffolgende Acetylierung zu gewinnen. Das *Hypnoacetin-* oder *Acetophenonacetylp-amidophenoläther* bildet durchscheinende Blättchen, F. 160°, ist fast unl. in W. und Ä., wl. in Chlf., CS_2 u. Bzl., l. in Essigester und A. und soll als Therapeutikum dienen, da es hypnostische und antithermische Wirkungen hat. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma **4**. I. 358—61. 21/4. Genua. Univ.-Lab. für pharm. Chem. und Toxikologie.) FROMM.

J. de Groot, *Über Eiseneiweißverbindungen. — Ferratin.* Von dem Ferratin wird durch die Reklame behauptet, daß es identisch mit der von SCHMIEDEBERG in der Leber gefundenen Eiseneiweißverbindung u. „die von der Natur geschaffene und gewollte Form des organischen Eisens" sei. Wenn man danach auf den Gedanken kommen könnte, daß es nahe verwandt mit dem BUNGE'schen Hämatogen und eine Art Vorstufe des Hämoglobins sei, so zeigen die gründlichen Analysen Vfs., daß dies nicht der Fall ist. Es ist vielmehr eine schwach saure, zu den Eisenalbuminaten gehörende Verb., swl. in W., l. in Alk. Es stimmt in seinen Eigenschaften fast vollkommen überein mit dem nach Vfs. Methode bereiteten dialysierten Eisenalbuminat. Von BUNGE's Hämatogen unterscheidet es sich sofort dadurch, daß ihm durch HCl-haltigen A. das Eisen entzogen wird. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **7**. 161—69. Juni.) MUHLERT.

Wilhelm v. Hankó, *Zur Frage der Aufbewahrung von Carbolsäure.* Es werden Zinngefäße zur Aufbewahrung von Carbols. empfohlen. Dieselbe erleidet dabei weder in ihren Eigenschaften, noch in ihrer Zus. irgend welche Veränderungen. Um das Rotwerden der Carbols. zu verhindern, kann man derselben im geschmolzenen Zustande Zinnchlorür zusetzen; sie hält sich dann in gutverschlossenen, blauen Gläsern lange unverändert. Die Carbols. soll in möglichst kleinen Gefäßen verpackt werden. (Chem.-Ztg. **19**. 1143—44. 19/6.) MEYER.

C. Glücksmann, *Über die sogenannten „künstlichen" Mineralwässer.* Mit vollem Rechte erhebt der Vf. scharfen Einspruch gegen die in den Sitzungen der balneologischen Gesellschaft vom 7.—11. März hervorgetretenen Verss., die Dissociationstheorie für die Anpreisung der natürlichen Mineralwässer gegenüber den künstlichen zu verwerten. Es braucht an dieser Stelle nicht nachgewiesen zu werden, wie unwissenschaftlich es ist, aus der größeren Leitfähigkeit natürlicher Mineralwässer gegenüber reinem, destilliertem W. und aus dem Umstande, daß die Salze in den Mineralwässern nach den neueren Ansichten elektrolytisch dissociiert sind, einen Vorzug der natürlichen vor den künstlichen Mineralwässern herzuleiten. Die Polemik des Vfs. gegen derartige Anschauungen erscheint aber nicht überflüssig, da dieselben von LIEBREICH nicht nur nicht bekämpft, sondern sogar unterstützt worden sind. Ein anderer von LIEBREICH gegen die künstlichen Mineralwässer gemachter Vorwurf ist der, daß die analytische Chemie zu wenig weit vorgeschritten sei, um mit Sicherheit die Zus. einer Quelle ermitteln zu können u. Vorschriften für die Nachahmung geben zu können. Die absolute Identität der natürlichen Mineralwässer mit den künstlichen Nachahmungen könne nicht nachgewiesen werden. Mit Recht weist der Vf. demgegenüber darauf hin, welchen Wert, wenn dem so wäre, die reklamenhaft verbreiteten Analysen der natürlichen Mineralwässer besitzen; auch sei die Identität

der Patienten und ihrer Leiden, gegen die immer das nämliche natürliche Mineralwasser verordnet werde, noch viel weniger sicher festgestellt. Die Imponderabilien aber, auf welche von manchen Badeärzten eine eigentümliche Wirkung der natürlichen Mineralwässer zurückgeführt wird, können, wenn überhaupt, nur an der Quelle wirken, während sich doch der Kampf der Balneologen hauptsächlich gegen die dem Versandt der natürlichen Mineralwässer durch die künstlichen gemachte Konkurrenz richtet. — Weniger glücklich ist der Vf. in der Bekämpfung des Vorschlages, die Resultate der Analysen der Mineralwässer nach den Ionen anzugeben; für die Angabe nach festen Salzen spreche die Möglichkeit der Darst. der Salze in Substanz durch Eindampfen der Lagg. und in vielen Fällen die stöchiometrische Beziehung zwischen bestimmten elektronegativen und elektropositiven Bestandteilen. Einwände gegen die Dissociationstheorie werden vom Vf. nur angedeutet u. sollen an anderer Stelle weiter erläutert werden. (Zeitschr. für d. gesamte Kohlensäureindustrie **1895**. Nr. 7—10. Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

Burkard und **Seifert**, *Über die konservierende Wirkung der Saccharinsorten.* Die antiseptische Wirkung wurde in Traubenzuckerlsg. bestimmt, welche mit abgemessenen Mengen Hefe und abwechselnden Mengen Antisepticum versetzt und auf Bruttemperatur gehalten wurde. Man beobachtete dann, ob die Proben vergären oder nicht. Reinstes 100%iges Saccharin wirkt fünfmal schwächer antiseptisch als Salicyls.; p-Sulfaminbenzoës. und deren Na-Salz, welche bis zu 40% im sogen. „Saccharin pur.“, bezw. im „Saccharin pur. leichtlöslich“ enthalten sind, ferner das sogen. „leichtlösliche raffinierte Saccharin“ (= 100%iges Na-Saccharin) haben praktisch überhaupt keine antiseptische Wirkung. Von nicht zu unterschätzender Wichtigkeit für Genufsmittel dagegen ist die Unvergärbarkeit der Saccharine selbst. (Pharm. Centr.-H. **36**. 365—67. 27/6.) v. SODEN.

R. Buwa, *Nochmals Vasogen.* Vf. hält das Prod. (vgl. **95**. I. 1077) für eine mittels HNO_3 oxydierte Vaseline, welche mit NH_3 imprägniert ist, und behauptet, auf diese Weise (20 g Vaseline werden mit 1 g HNO_3 [D. 1,20] unter Rühren auf freiem Feuer so lange erhitzt, bis saure Rk. verschwunden ist, und dann mit 1 g 20%igem NH_3 vermischt) ein dem „Vasogen KLEVER“ ebenbürtiges Präparat erhalten zu haben. — **R. Kottmeyer** bemerkt hierzu, dafs er bei Wiederholung dieser Verss. kein brauchbares Prod. hat gewinnen können. Die mit HNO_3 und NH_3 behandelte Vaseline giebt mit W. keine Emulsionen. (Pharm. Post **28**. 293. 16/6. [21/4.] Petersburg.) v. SODEN.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Bergeat, *Über einige bemerkenswerte Rutilvorkommnisse aus der Umgebung Freibergs.* Rutil ist im Gneifs und Amphibolit der Freiberger Gegend wiederholt gefunden worden, Vf. giebt in der vorliegenden Arbeit die Beschreibung einiger neuer Funde, aus denen sich auf die Entstehung derartiger Vorkommnisse Schlüsse ziehen lassen. Zunächst sind zwei aus dem Hospitalwald stammende Stücke zu betrachten, bei denen Einsprenglinge von Rutil sich in Quarzit finden, wie er in jener Gegend linsenförmige Einlagerungen im Gneifs bildet. An beiden Stücken zieht eine an eine Verwitterungsrinde erinnernde Hülle um die Rutile die Aufmerksamkeit auf sich. Das erste Stück hat einen 4,5 cm langen, 1,8 cm breiten, rotbraunen, auf den Spaltflächen metallisch glänzenden Rutileinschluſs, welcher sich scharf von einer licht graubraunen, glanzlosen, 6,5—7 harten Hülle abhebt, die ihrerseits weniger scharf gegen den Quarzit abgegrenzt ist. Die Substanz der Hüllschicht findet sich auch anderwärts im Quarzit zerstreut, umschliefst auch da mitunter Rutil und ist ver-

schieden von einer erdigen Substanz, die gangförmig den grofsen Rutil durchzieht. U. Mkr. hat der Rutil die gewöhnlichen Eigenschaften, zwischen ihm und der Hülle befindet sich kein ferneres Mineral. Die Hülle ist undurchsichtig und löst sich nach aufsen in rhombische, titanitähnliche Krystallquerschnitte auf, die zackig in den Quarz hineinragen oder frei in demselben eingebettet sind. Die Rindensubstanz hatte die Zus. I. Bei dem zweiten Stück war der nufsgrofse Rutil einseitig von einer erdigpulverigen Substanz umgeben, welche sich u. Mkr. als ein Haufwerk von goldgelbem Rutil, Quarz, undurchsichtigen Klümpchen und stark licht- und doppelbrechenden Anataskryställchen zu erkennen gab. Die bei 120° wasserfreie Substanz hatte die Zus. II. — Beide Rindensubstanzen sind offenbar Umwandlungsprodd. eines anderen Minerals, als welches nach Form und Zus. blofs Titanit in Frage kommen kann. Die Änderung der Konstitution wird bewirkt durch eine Zunahme des Titans.- und eine Abnahme des Kalkgehaltes. Das Verhältnis dieser beiden Substanzen ist nämlich beim Titanit 40,82 : 28,57 = 1,43, bei Substanz I. 48,29 : 2,85 = 16,91, bei Substanz II. 83,76 : 0,94 = 89,10. Ebenso sinkt der SiO_2-Gehalt von 30,61 auf 15,30%, so dafs die Anreicherung an Titansäure als Anatas naturgemäfs erfolgen mufs. In Titanit dürfte man in beiden Fällen ein primäres Mineral vor sich haben. — Weiter beschreibt Vf. aus dem aus Quarz, Orthoklas, Plagioklas, Biotit, Chlorit, Hornblende nebst monoklinem Pyroxen, Granat, Muscovit, Calcit, Zoisit (?), Rutil, Pyrit, Titaneisen (?) und Titanit, bezw. Leukoxen bestehenden Hornblendegneifs der Grube Himmelsfürst Einschlüsse von Rutil, wenig deutlich zunächst von Titaneisen und weiter von reichlichem, braunrotem, mattglänzendem Titanit umgeben, welcher seinerseits wieder sehr klar von Glimmer umhüllt wird. Die v. LASAULX'sche Auffassung, dafs der Rutil auf den Spaltrissen nach $\infty P\infty$ in Titaneisen überginge, teilt Vf. nicht, da das Mineral nach ∞P viel besser spaltet, sieht vielmehr in den gesetzmäfsigen Verwachsungen jener beiden Mineralien ein Analogon zu denen zwischen Rutil und Eisenglanz. Von der aus nach aufsen an Gröfse zunehmenden Titanitkörnern bestehenden weiteren Hülle liegt die Analyse III. vor, die Glimmerhülle endlich schmiegt sich den Titaniten an und ist von solchen durchsetzt. Aus alledem folgt: dafs Rutil, Titaneisen und Titanit nur in einer Generation vorliegen, dafs dieselben nicht auseinander entstanden sein können, dafs die Verwachsung zwischen Rutil und Titaneisen eine primäre ist, dafs der Titanit älter als der Biotit ist, und dafs endlich diese ganzen Einschlüsse vollkommen den „Augen" der Gneifse entsprechen. Eine gewisse Ähnlichkeit haben letztere mit den von Plagioklaskörnern umgebenen roten Granaten im Trappgranulit des Chemnitzthales. Als Hauptergebnis seiner Unters. bezeichnet der Vf. den Nachweis der primären Natur des Titaneisens u. Titanits in Fällen, in denen dieselben seither für sekundär galten.

	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	Summe
I.	46,56	46,01	3,83	2,72	99,12
II.	14,27	78,13	7,24	0,88	100,52
III.	29,44	39,81	0,62	29,49	99,36.

(Jahrb. f. Mineral. **1895**. I. 232—51.) HAZARD.

O. Mügge, *Über regelmäfsige Verwachsungen von Barytocalcit und Witherit mit einer besonderen Varietät des Baryt.* Vf. fand, dafs in den Pseudomorphosen von Baryt nach Barytocalcit von Alston Moor die Barytblättchen zum Teil gleichseitig einspiegelten u. mit dem Barytocalcit regelmäfsig verwachsen waren. Es ist nämlich die Spaltfläche 0P des Baryts parallel der Spaltfläche 0P des Barytocalcits, ferner die Makroaxe $\bar{b}$ des ersteren parallel der Orthoaxe $\bar{b}$ des letzteren. Gleichfalls an einer Stufe von Alston Moor war auch der Witherit mit dem Baryt regelmäfsig verwachsen, und zwar so, dafs die Axe $\bar{b}$ des Baryts parallel liegt der Axe $\ddot{a}$ des

Witherits, und die Fläche 0P des Baryts unter 15° 11′ gegen ∞P∞ des Witherits geneigt ist. Schliefslich stellte sich heraus, dafs der Baryt einer besonderen Varietät angehört, indem er sich aus im allgemeinen den Krystallflächen konform verlaufenden Anwachslamellen aufbaut, die sich zum Teil optisch wie gewöhnlicher Baryt verhalten, in denen zum Teil aber auch die Doppelbrechung $\gamma-\alpha$ auf die Hälfte des normalen Wertes sinken kann, wobei sich β und γ manchmal bis zur Gleichheit einander nähern. Die Ursache dieses eigentümlichen optischen Verhaltens konnte nicht ermittelt werden, die D. der Lamellen war 4,448 (beim normalen Baryt 4,486). (Jahrb. f. Mineral. **1895**. I. 252—65.) HAZARD.

O. Mügge, *Zur Kenntnis der optischen Eigenschaften des Syngenit.* Vf. fand, dafs Syngenitblättchen beim Erhitzen lange ehe sie anfangen, W. abzugeben (also unter 245—250°), für die verschiedenen Farben nacheinander einaxig u. dann wieder zweiaxig, mit symmetrischer Axenlage, werden. Von Interesse ist die nebenbei gemachte Beobachtung, dafs Mineralteile, die in einer Metallpinzette gefafst waren, infolge der starken Wärmeableitung der letzteren eine bis 40° niedrigere Temperatur hatten, als ein an derselben Stelle hängendes Thermometer. Bei der Annäherung an die Einaxigkeit steigt beim Syngenit die Dispersion und beträgt, wenn der Krystall für Na-Licht einaxig ist, 36°, gegenüber 6° bei t = 10° u. 7° bei t = 220°. Dauernd ändert sich der optische Axenwinkel nicht. Der Brechungsexponent γ wurde gefunden für Rot (des AUER'schen Glühlichtes) = 1,5158, für Na-Licht = 1,5181, für Blau (des AUER'schen Glühlichtes) = 1,5248. (Jahrb. f. Mineral. **1895**. I. 266—71). HAZARD.

F. Graeff, *Zur Kenntnis des Prehnit und Datolith vom Fuchsköpfle bei Freiburg i. Br.* Die Mineralien sitzen auf Klüften eines eklogitartigen Amphibolits (früher als Diorit bezeichnet). Die Prehnitkryställchen zunächst sitzen auf derbem Prehnit oder Kalkspat und sind farblos, wasserhell durchsichtig, stark glänzend. D. 2,903, die Härte 6—7, das optische Verhalten ist normal, die optischen Axen liegen in ∞P∞ (010), die auf der Basis senkrechte spitze Bisectrix ist positiv, die Dispersion der optischen Axen $\varrho > \nu$ und der spitze Winkel der optischen Axen ziemlich grofs. Für den Datolith bestimmte Vf. verschiedene Winkel, doch sind die Bestimmungen wegen der Kleinheit des Materials nicht als zuverlässig zu betrachten. Die Krystalle sitzen zumeist parallel in einer Druse u. sind mit der Brachyaxe aufgewachsen. D. 2,936. (Jahrb. f. Mineral. **1895**. I. 277—79.) HAZARD.

M. Bauer, *Durchsichtiger blauer Spinell von Ceylon.* Die seltenen durchsichtigen Krystalle wiesen die Kombination von Oktaëder und Dodekaëder auf und schienen, wie die meisten undurchsichtigen, aus Kontaktzonen im Kalk zu stammen. D. war im Durchschnitt 3,623—3,625, bei einem pflaumenblauen war sie 3,566, bei einem hochroten 3,595. Die Härte ist 8. Der Brechungsexponent war (15° R.) für Rot 1,7171, für Gelb 1,7201, für Grün 1,7240, für Blau 1,7272, an einem roten Spinell berechnete DES CLOIZEAUX entsprechend 1,7121, 1,7130, 1,7155, 1,7261. Der kräftige Glanz und die hübsche Farbe machen ihn zu einem schönen Schmuckstein. (Jahrb. f. Mineral. **1895**. I. 281—83.) HAZARD.

G. Nordenskjöld, *Über einige seltene Minerale von Igaliko in Grönland (Mikrolith, Parisit, Elpidit).* Mikrolith. Die sehr kleinen, braungelben, isotropen Oktaëder safsen auf den unebenen Enden gröfserer Ägirinkrystalle u. ergaben die Zus. I. Der Verlust dürfte auf das F und die Alkalien des verunreinigenden Ägirins zu beziehen sein, von welchem auch SiO_2, Fe_2O_3 und CaO (zum Teil) herrühren dürften. Zieht man in der Analyse SiO_2 nebst entsprechenden Fe_2O_3 u. CaO ab, so bleibt II. Ce ist sicher vorhanden. Nb, nicht trennbar vom Ta, ist wenig da, so dafs das Mineral in der Hauptsache $Ca_2Ta_2O_7$, also Mikrolith ist. — Parisit. Die bis 0,5 mm

dicken, gelben, rhomboëdrischen Krystalle sitzen auf End- und Bruchflächen von Ägirin. Die Zus. ist III., der hohe Verlust bei derselben erklärt sich durch den beträchtlichen F-Gehalt. Die CO_2-Bestimmung ist wegen der Oxydation des Ce bei Glühen nicht genau. An den Krystallen sind meist OR u. zwei spitze Rhomboëder verschiedener Ordnung bei einseitiger Ausbildung vorhanden, beiderseits ausgebildet. Krystalle sind stets Zwillinge nach OR. — Am Elpidit stellt Vf. die rhombische Natur fest.

	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	$(CeLaDi)_2O_3$	CaO	$(TaNb)_2O_5$
I.	13,5		12,2		9,6	54,8
II.	—	—	—	4,2	12,1	74,0
III.	—	2,2	0,7	52,1	12,2	—

	SnO_2	CO_2	Y_2O_3	K_2O	Na_2O	Verlust
I.	3,0	—	—	—	—	6,9
II.	4,0	—	—	—	—	5,7
III.	—	23,0	2,5	0,7	1,5	5,1.

(Geol. Fören. i Stockholm Förhandl. **16**. 1894. 336; Jahrb. f. Mineral. **1895**. I. 455 bis 457. Ref. Scheibe.) Hazard.

G. Lindström, *Elpidit, ein neues Mineral von Igaliko (Grönland).* Der Elpidit kommt in feinstängeligen, weifsen bis ziegelroten, seidenglänzenden Massen auf oder in Drusen zwischen Ägirin vor, bildet auch filzartige Haufwerke von ziegelroter Farbe. Begleiter sind Feldspat, Kalkspat u. a., seltener Neptunit und Epididymit. Die rote Varietät besitzt mindestens Quarzhärte, während die weifse vom Quarz geritzt wird; jene hat D. 2,594, diese D, 2,524. Vor dem Lötrohr schm. das Mineral leicht, giebt im Kolben viel W. ab, schm. schwer, aber völlig in der Boraxperle, während die Phosphorsalzperle trüb bleibt. HCl u. H_2SO_4 lösen es nicht. HF löst es leicht auf. Die Analyse ergab:

SiO_2	ZrO_2	FeO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Cl	CaO TiO$_2$	Summe
59,44	20,48	0,14	0,17	10,41	0,13	9,61	0,15	Spur	100,53.

Hiervon gehen für Cl = 0,03 O ab, bleiben also 100,50. Das W. wich erst in der Rotglut in dem Grade, bei 100° gingen blofs 3,89% weg. Vernachlässigt man Cl, so wird $ZrO_2 : (FeCaNa_2K_2)O : H_2O : SiO_2 = 0,167 : 0,174 : 0,534 : 0,984 = 1 : 1,042 : 3,198 : 5,892 = 1 : 1 : 3 : 6$. Je nachdem man in ZrO_2 eine S. oder Basis sieht u. H_2O deutet, erhält man verschiedene, aber stets unwahrscheinliche Formeln. Der genaue Fundort ist Nagssarsuk bei Igaliko, Distrikt Julianehaab, Südgrönland. (Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar **16**. 1894. 330; Jahrb. f. Mineral. **1895**. I. 457. Ref. Scheibe.) Hazard.

O. A. Sjöström, *Mineralanalytische Mitteilung (Neptunit).* Vf. erhielt aus zwei Analysen des Neptunits als Mittel:

SiO_2	TiO_2	FeO	MnO	CaO	K_2O	Na_2O	Summe
51,93	17,45	10,23	5,32	0,71	5,71	9,63	100,98.

Flink erhielt (Z. Krystall. **23**. 350) kein CaO, dafür aber 0,49 MgO. (Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar **15**. 1893. 393; Jahrb. f. Mineral. **1895**. I. 457. Ref. Scheibe.) Hazard.

J. H. Cooke, *Die Phosphatlager der Insel Malta und deren Einlagerungen.* Auf Malta und Gozo enthalten die horizontal gelagerten Tertiärschichten phosphorsauren Kalk, oft nur in Spuren, wie in den blauen Mergeln und im unteren Korallenkalk,

oft auch reichlicher, so daſs der Globigerinenkalk (Aquitanien) 2—3, manche Sande (Helvetien) sogar 6% Phosphors. führen. In den beiden letzteren finden sich daneben noch schwarze bis schokoladebraune Konkretionen mit 10—18% Phosphors., u. zwar im Sande in spärlicher Anzahl, im Globigerinenkalk aber in gleichmäſsig dicken und ausgedehnten Lagen. Das mächtigste derartige Lager ist 3—4½ Fuſs dick, läſst sich auf Malta und Gozo verfolgen, seine Knollen haben eine dunkelbraune Farbe, schlackiges Aussehen u. enthalten oft Fossilien. Ihre Zus. ist nach MURRAY:

$CaSO_4$	$CaCO_3$	$Ca_3 2PO_4$	Al_2O_3	Fe_2O_3	Unl.	Summe
2,46	47,14	38,34	5,98	Spur	6,08	99,80.

(The Mediterranean Naturalist 2. 1892; Jahrb. f. Mineral. 1895. I. 509. Ref. ANDREAE.)

HAZARD.

F. v. Sandberger, *Blei- und Fahlerzgänge in der Gegend von Weilmünster und Runkel.* Die Erzgänge sind an die unterdevonischen Orthocerasschiefer, graugrüne, ganz in Schalstein umgewandelte Diabastuffe und dichte Diabase gebunden. An Erzen war groſsblätteriger Bleiglanz, da, wo Thonschiefer an dichten Diabas stöſst, mit geringem, und Fahlerz, da, wo der Thonschiefer mit aufgelockertem Schalstein wechselte, mit höherem Silbergehalte vorhanden. Gangarten von unbestimmtem gegenseitigen Altersverhältnis sind namentlich Braunspat u. Quarz. Das Schwinden der Gänge nach der Teufe bis auf Bestege spricht für ihre Entstehung infolge von Auslaugung. Der Braunspat hat D. 2,94, ist rhomboëdrisch oder derb u. rein weiſs, steht also wohl dem Tautoklin BREITHAUPT's am nächsten. Der Kalkspat dürfte ein Zersetzungsprod. des Braunspats sein. Der Quarz ist grauweiſs, derb oder bildet kleine, farblose Krystallgruppen. Das Fahlerz ist krystallisiert oder derb, hat D. 4,82, ist stahlgrau und liefert einen rein schwarzen Strich. Es enthält Sb, As, Bi, Cu, Fe, Zn, sowie bis 1% Ag und hat oft einen dünnen Kupferkiesüberzug. Die Antimonsilberblende (dunkles Rotgültigerz) findet sich stets über dem Fahlerz, bildet selten und dann schlechte Krystalle. 1600 wurde eine 2½ Zentner schwere M. gefunden. Bleiglanz ist zwar überall, in gröſserer Menge aber nur zu Weyer am Kontakt von Thonschiefer mit dichtem Diabas und bei Weinbach auf der Grube Goldkante in faustgroſsen Knollen im Braunspat eingewachsen vorgekommen. Er enthält pro Zentner nur ein Lot Ag. Kupferkies ist überall ohne Bedeutung geblieben. Das Fahlerz zers. sich zu: 1. Gelbeisenerz, wenn alle anderen Metalle ausgelaugt werden, 2. Kupferschaum, welcher selten in blätterigen Partien die graugrüne Schicht des Fahlerzes bedeckt, 3. Thrombolith, der ganz mit dem von Rezbanya übereinstimmt, 4. Kupferlasur in kugeligen und traubigen Aggregaten auf der gelben Zersetzungsschicht, 5. Malachit, der wohl durch den $CaCO_3$ des Braunspates aus dem Vitriol ausgefällt wurde, 6. Kupfermanganerz, welches kleintraubig und schwarz als jüngstes Kupfererz auf den eben genannten sitzt. Der Bleiglanz zers. sich zu: 1. Weiſsbleierz in bündelartig zusammengehäuften Aggregaten, 2. Grünbleierz in dünnen, grünen Überzügen auf Quarz, 3. Mennige, die in deutlichen Pseudomorphosen nach Weiſsbleierz im zerfressenen Quarz eingewachsen war, und deren Entstehung noch nicht erklärt werden kann. — Um die Art der Gangausfüllung zu erklären, wurden 10—12 g Schalstein zu einer Analyse verwandt u. dann nicht bloſs Cu, sondern auch Sb, As und Zn nachgewiesen (für Ag wären noch gröſsere Quantitäten erforderlich gewesen), ebenso ist schwefelsaures Natron zur Bildung der Schwefelmetalle vorhanden. Pb, das anderwärts keine Seltenheit auf Kalkspatklüftchen jüngerer Diabase ist, wird hier in denselben vermiſst, ist aber in den Orthoceras- und älteren Schiefern der Lahngegend sehr verbreitet. Bezüglich der Gangarten konnte Braunspat frühe sich reichlich bilden, da er als solcher schon im Schalstein vorhanden ist, Quarz widerstand länger und findet sich darum auch zumeist mit den zu Schwefelmetallen umgesetzten Schwermetallen vergesellschaftet. Im allgemeinen haben die Gänge eine

grofse Ähnlichkeit mit den an Diabas mit Ag-haltigem Augit (0,001 Ag) gebundenen, berühmten Gängen von Andreasberg am Harz. Die Ausbeute war früher nicht unbeträchtlich, jetzt dürfte bei dem ungünstigen Verhalten der Gänge nach der Teufe und dem gesunkenen Ag-Preis die Wiederaufnahme des Bergbaues keine Aussicht auf Erfolg haben. (Sitzungsber. d. Bayr. Akad. d. Wiss. **1895**. 115—23. 31/5. [9/2.].) HAZARD.

H. B. v. Foullon, *Über das Nickelerzvorkommen von Frankenstein in Preufs. Schlesien.* Vf. hatte (Jahrb. geol. Reichsanst. Wien **43**. 223—310) die Genesis der Nickelerze von Frankenstein auf einen ursprüngl. Ni-Gehalt der krystallin. Hornblende-Olivingesteine zurückgeführt und damit die Erze als in lokal beschränkten Räumen zur Ablagerung gelangte Spaltungs- und Neubildungsprodd. erklärt. Weitere Aufschlüsse deutete KOSMANN („Glückauf" **29**. 1893) so, dafs sich in jener Gegend zwischen den Serpentin als Muttergestein der Nickelerze Lagermassen des sog. „Roten Gebirges" einschöben, welche sich als „thatsächlicher Überlauf aus bis jetzt 4—5 bekannten Spalten (Schloten)" charakterisierten, wonach also der Serpentin gar nichts mit dem Erz zu thun hätte. Hiergegen wendet sich Vf. in der vorliegenden Arbeit. Danach sind die Serpentine aus Olivin- und Hornblendegesteinen in sehr abweichenden Mengungsverhältnissen entstanden und bilden einen Gesteinszug zwischen Gneifs u. Gneifs- u. Schieferarten. Die Serpentine sind vielfach zers., und zwar befinden sich oft frische unmittelbar neben stark zers. Massen. Als derartiges Zersetzungsprod. läfst sich das „rote Gebirge" mit Sicherheit ansprechen. Mehrfach finden sich in dem Bezirke aus Plagioklas, Hornblende, etwas Quarz und Biotit bestehende Eruptivgesteine, also Diorite, zu denen wohl auch das „granitartige Gestein" der Autoren zu rechnen ist, dieselben haben Ni-silikatführende Partien (Weicherze) durchbrochen u. kontaktmetamorphisch verändert, woraus hervorgeht, dafs das Ni bei ihrem Empordringen bereits vorhanden war. Die Nickelerze treten als mohnkorn- bis haselnufsgrofse „Knötchen" im roten Gebirge auf oder sind in den „Weicherzen" (Pimelit, Schuchardit etc.) enthalten, welche auf sehr verschieden verlaufenden Klüften aufsetzen. Offen bleibt auch nach den neuen Unterss. die Frage nach der Ursache der starken Zers. des Serpentins. Bei derselben wurden die Komponenten allmählich frei. Zunächst schied sich fast alles Ni, wenig SiO_2 und MgO, noch weniger Fe ab, welches zu Hydroxyd wurde. Auch die etwa vorhandene Thonerde wanderte frühzeitig aus. Die freigewordenen Komponenten treten zu jenen Ni-haltenden Mineralien zusammen, aus denen die „Nickelerze" gebildet sind, MgO bindet sich lokal an SiO_2 oder geht weg, das Eisenhydroxyd bleibt zugegen, die SiO_2 bildet allerhand Verbb. (Siliciphite) u. verkieselt den sich zers. Serpentin. Bei Frankenstein speziell hat die Zers. zur völligen Auflösung der Komponenten, zu jenem sandigen bis lettig-schmierigen Gemenge neu gebildeter Silikate u. Oxyde, dem „roten Gebirge", geführt. Wo mit den Prozessen Volumveränderungen verknüpft waren, konnten sich die zur Ausbildung gelangenden Erze auf Klüften und Spalten ansiedeln, anderenfalls blieben sie als „Knötchenerze" in der ganzen M. zerstreut. (Österr. Z. Berg-Hütt. **43**. 255—62.) HAZARD.

Die **Goldergänge** *von Eule in Böhmen.* Goldführende Gänge treten 30 cm bis mehrere Meter mächtig, im allgemeinen nach Nordost bis über 8000 m weit streichend, in ziemlicher Anzahl im Urthonschiefer und Felsitphorphyr des Bohulib-Euler Reviers (Eule = Jilové) auf. Bergbau geht wohl schon seit dem 13. Jahrhundert auf ihnen um und war früher sehr ergiebig (1727 wurde eine 50 Dukaten Gold wiegende Stufe ausgebracht). 1878 wurden als Durchschnitt aus den gesamten Gangmitteln pro Tonne 17,22 Au u. 0,672 Cu gefunden, dabei giebt z. B. der WENZEL-Gang 23 g, der eiserne Hut der Gänge 105 g Au pro Tonne. Der Durchschnittsgehalt der von den Privatbesitzern jetzt in Abbau genommenen Gänge beträgt 30,4 g Feingold pro Tonne. Die Ausfüllungsmasse der Gänge besteht aus Quarz, Kalkspat, Chlorit,

Letten, Nebengesteinsbruchstücken, in denen Eisenkies, Eisenocker, Limonite, Antimonglanz und Gold einbrechen. Eine Analyse ergab:

SiO_2	FeS_2	Thon	K_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	CO_2	H_2O	Au	Verluste
62,600	1,810	11,040	5,530	3,220	1,090	8,800	1,980	3,670	0,001	0,259.

Nach dieser Analyse kommen 9,8 g Au auf die Tonne. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **1895**. 181. 31/5.) HAZARD.

R. Helmhacker, *Die Goldseifen des rechten Amurufers.* Gold findet sich in Quarzgängen und Alluvionen am Flüfschen Żeltuga, welches rechterseits gegenüber dem Dorf Ignatčvo in den Amur mündet. Die chinesische Regierung, welche die zuerst die Au-Wäscherei betreibenden Kosaken und flüchtigen Verbrecher vertrieben u. getötet hat, übertrug die Ausbeutung einer fremden Aktiengesellschaft, doch ist, obwohl die Wäschen die reichsten Chinas sind, infolge der chinesischen Beamtenwirtschaft noch keine Ausbeute zur Verteilung gekommen. 1891 wurden 281 560 Tael Gold u. 62160 Tael andere Erze erzeugt. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **1895**. 182. 31/5.) HAZARD.

E. Weinschenk, *Zur Kenntnis der Entstehung der Gesteine und Minerallagerstätten der östlichen Zentralalpen.* Die Serpentine jener Gegend bilden schlauchförmige Einlagerungen zwischen den Schiefern, sind gegen letztere, obwohl sich höchstens Andeutungen durchgreifender Lagerungsformen beobachten lassen, scharf abgesetzt und müssen wegen ihres Auftretens und der zahlreichen, sie begleitenden Mineralneubildungen intrusiver Natur sein. Sie sind aus Peridotiten hervorgegangen, welches Muttergestein vollständig unzers. sich an den Totenköpfen, den nordwestlichen Ausläufern der Hohen Riffl im Stubachthal fand u. aus Olivin, mit unzweifelhaft primärem Blätterserpentin, Antigorit, in gesetzmäfsiger Weise verwachsen, sowie aus Diallag u. Chromspinell mit Chlorithöfen bestand. Den Antigorit erkennt man noch deutlich, wo der Olivin seinerseits vollständig zu Serpentin geworden ist, derselbe ruft die Gitterstruktur hervor, auf Grund deren man den Serpentin von Pyroxen- oder Amphibolgesteinen herleitete. Vf. bezeichnet diesen neuen Typus als Stubachit. Die intrusive Natur des Stubachites ergiebt sich aus den von ihm gebildeten Kontaktgesteinen, die namentlich dort, wo er im Kalkglimmerschiefer auftritt, als Hornfelse mit herrlichen Minerallagerstätten (Granat, Epidot, Diopsid, Vesuvian, Strahlstein, Chlorit, Zoisit etc.) erscheinen. Nach dem Kontakt hin wird der Serpentin selbst häufig zu dichtem Chloritfels oder Topfstein, führt Rhomboëder von Breunerit oder prismatische Strahlsteinkrystalle, auch finden sich daselbst Lagen von Hornblendeasbest, parallelschuppigem Antigorit oder ophicalcitähnliche Gesteine. Das Auftreten von primärem Serpentin spricht für eigenartige Verhältnisse bei der Krystallisation der Gesteine, und zwar scheint dieselbe unter der mächtigen Spannung, welche bei Aufstauung der Alpen herrschte u. bewirkte, dafs sich aus wss. Schmelzflufs ein hydroxylhaltiges Silikat ausscheiden konnte, vor sich gegangen zu sein. Vf. bezeichnet diese Form der Verfestigung als Piëzokrystallisation. Antigoritserpentin scheint sich übrigens nur beim Vorhandensein von primärem Antigorit zu bilden, sonst wird der Olivin zu Chrysotilserpentin. Die gangartigen, die mächtigeren Serpentine durchziehenden, aus Chlorit oder Gemengen von Chlorit mit Kalkgranat, Vesuvian, Diopsid, Epidot, auch Calcit, Apatit, Titansäuremineralien und Zirkon bestehenden Gebilde, welche im Scharn, Rotenkopf u. Greiner, sowie auf der Burgumer Alpe im Pfitschthal die Prunkstücke unserer Sammlungen enthalten haben, läfst Vf. durch postvulkanische Prozesse während der Gebirgsbildung entstehen, indem die einzelnen Mineralien intensive Kataklasen zeigen, kurz ihm bieten die zentralalpinen Serpentine „das charakteristische Bild eines Massengesteines, dessen Intrusion durch die Prozesse der Gebirgsfaltung bewirkt wurde, u. dessen Erstarrung unter dem Einflufs dieser letzteren vor sich ging". — Gesteine intrusiver Natur bilden auch den zentralen

Kern jener Gegend, man muſs also von „Zentralgranit“, nicht von „Zentralgneiſs“ reden, und zwar nähert sich derselbe dem Protogin der Schweizer und Franzosen. Seine richtungslos körnige Struktur geht nach den Grenzzonen hin allmählich in eine schieferige über, so daſs die Abtrennung von dem überlagernden Gneiſs nicht bestimmt vollzogen werden kann. Die Intrusion dürfte nach dem Beginn der Schichtenfaltung erfolgt sein. Die Gesteinskomponenten (Quarz, Orthoklas, Plagioklas, Biotit, Muskovit, Chlorit, Zoisit, Epidot, Orthit, Granat, Titanit, Zirkon, Apatit, Calcit, opake Erze) sind zumeist vollkommen frisch, sind also direkte Ergebnisse der Erstarrung des Zentralgranites unter dem Druck des sich aufstauenden Gebirges (Piezokrystallisation), letzterer rief auch die schieferigen Partien hervor. Nach der Verfestigung andauernde gebirgsbildende Prozesse führten zu Zerreibungen, spätere granitische Ergüsse zur Durchtrümerung mit Apliten, pneumatolytische Vorgänge endlich zur Ausbildung reicher Minerallagerstätten (Muscovit, Quarz, Adular, Periklin, Calcit, Sphen, Apatit, Rutil etc.). Derartige Lagerstätten sind auch in den Kontaktzonen gegen die Amphibolite hin häufig. — Schlieſslich deutet Vf. die jüngeren Minerallagerstätten an der Knappenwand, im Seebach, im Söllnkar als Kontaktlager einer verhältnismäſsig schmalen Grünschieferschicht zwischen zwei granitischen Lagern. (Jahrb. f. Mineral. **1895**. I. 221—31.) HAZARD.

L. Hoffmann, *Die Marmorlager von Auerbach an der Bergstraſse in geologischer, mineralogischer und technischer Beziehung.* Das Marmorlager wird von kontaktmetamorphen Schiefern, Granit, Hornblendegranit, Diorit umgeben u. ist mehrfach verworfen u. gestört. Einlagerungen von Hornfels, Granit, Diorit u. Pegmatit, sowie das scheinbare Absetzen von Aplit- und Pegmatitgängen am Salband des Marmors veranlassen den Vf., in letzterem eine durch Absatz aus wss. Lösungen entstandene Spaltenausfüllung zu sehen u. nicht ein umgewandeltes Kalklager im alten Schiefergebirge. Ziemlich ausführlich behandelt Vf. die am Rand des Marmorlagers und in demselben auftretenden zahlreichen Mineralien und schlieſst mit einer Skizze des technischen Betriebes. Die Zus. des weiſsen Marmors aus der Hauptgrube ist:

CaO	MgO	FeO	CO_2	H_2O	InHCl unl.	Summe
55,04	0,50	0,05	42,90	0,14	1,11	99,74%

(Abhandlungen d. Groſsherzoglich hessischen geolog. Landesanstalt zu Darmstadt **2**. 1894. 117—61; Jahrb. f. Mineral. **1895**. I. 476—77. Ref. CHELIUS.) HAZARD.

Analytische Chemie.

M. C. Schuyten, *Bestimmung des Jods in organischen Substanzen.* In ein Reagensrohr von ca. 15 cm bringt man die gewogene Substanz (in einer Menge, welche 0,03—0,05 g Jod abgeben kann), darauf eine Schicht frisch geschmolzenes, fein pulverisiertes Dichromat und mischt. Man giebt dann noch 5—6 cm des Dichromates zu und zieht das Rohr in eine gebogene Kapillare aus. Der in der Nähe der Kapillare befindliche Teil wird durch ein feuchtgehaltenes Stück Zeug gekühlt, während man durch vorsichtiges Erhitzen das Jod austreibt, welches in den oberen Teil des Rohres sublimiert. Man schmilzt dann das Rohr in dem freien Teil zwischen Sublimat und Schmelze ab, löst das Jod in Jodkalium und titriert. Auch kann man den abgeschnittenen Teil des Rohres mit dem Jod direkt wägen, nachdem man denselben bis zur Gewichtskonstanz mit vorgelegtem Chlorcalciumrohr hat liegen lassen, worauf man das Jod mit der Flamme verflüchtigt und wieder wägt. Jodbestimmungen in Methyljodid, Tetrajodpyrrol und Tetrajodäthylen (C_2J_4) erweisen die Brauchbarkeit der Methode. (Chem.-Ztg. **19**. 1143. 19/6.) MEYER.

G. Nivière und **A. Hubert**, *Nachweis des Fluors im Wein.* Derselbe gründet sich auf die Überführung des F. in SiF_4 u. Leiten der Dämpfe des letzteren in W. Man macht etwa 100 ccm Wein mit Soda schwach alk., setzt h. 2—3 ccm $CaCl_2$-Lsg. von 10% zu, läfst einige Minuten kochen und filtriert das CaF_2 ab. Nd. u. Filter werden verascht, mit $^1/_3$ ihres Gewichts an gefällter Kiesels. verrieben und in einem Reagenzröhrchen, welches an seinem offenen Ende in einem Gummistöpsel eine kleine, mit etwas W. gefüllte WILL-WARRENTRAPP'sche Kugelröhre trägt, mit $^1/_2$ ccm eines Gemisches gleicher Teile englischer u. Nordhäuser Schwefels. erhitzt. Bei Ggw. von F entwickelt sich SiF_4, welches beim Durchstreichen das in der Kugelröhre enthaltene W. trübt. Zuvor mache man einen leeren Vers. mit der Filterasche allein. Die gefällte SiO_2 muſs möglichst fein sein. Die Zugabe von rauchender Schwefels. ist nötig, weil die englische immer etwas W. enthält, welches die geringen Mengen von sich bildendem SiF_4 wieder zersetzen würde. Es gelingt so, noch ca. 1 g Fluorammon im Hektoliter Wein nachzuweisen. Um die Bestimmung in eine quantitative zu verwandeln, spült man den Inhalt der Kugelröhre auf ein Filter, wäscht gut aus und setzt zu dem Filtrat eine Lsg. von Kaliumacetat in sehr verd. A. Die Lsg. der Kieselfluorwasserstoffs. enthält immer etwas H_2SO_4, welche dann K_2SO_4 bildet und in Lsg. gehalten wird, während Kaliumfluorsilikat ausfällt. (Mon. scient. [4.] **9**. I. 324. Mai.) MUHLERT.

Th. Pfeiffer und **H. Thurmann**, *Über die Bestimmung des Nitratstickstoffs neben dem organischen Stickstoff.* Bei Unterss. über die sich bei der Zers., resp. der Konservierung des Stallmistes abspielenden Prozesse stiefsen Vff. auf Schwierigkeiten bei der Bestimmung von Nitratstickstoff neben organischem N. Die von dem Verbande der landwirtschaftlichen Versuchsstationen für die Bestimmung des N im Chilisalpeter vereinbarte Methode (Reduktion der Salpeters. unter Zusatz von 80 ccm Natronlauge [D. 1,35], 5 g Zinkstaub und 5 g Eisenpulver und darauf folgende Dest. des gebildeten NH_3) lieferte bei Anwendung von 4 g getrocknetem Stallmist befriedigende Resultate, wenn zuvor in dem wss. Auszug der gelöste organische N durch anhaltende Dest. mit 80 ccm Lauge entfernt wurde. Bei der Anwendung von Harn stellte sich heraus, daſs Bruchteile der organ. Harnstickstoffverbb. durch Lauge schwer zu zerstören sind, so daſs sich Spuren derselben noch bei der Salpeterbest. finden. Dies wird immer da auffallen, wo es sich um gröfsere Mengen von löslichem organischen N handelt, und bei den geringen Mengen Salpeterstickstoff, die im Stallmist u. ähnlichen Substanzen vorhanden sind, kann die relative Höhe dieses Fehlers sehr erheblich werden. Auch die SCHLÖSING'sche Methode (Reduktion der Salpeters. durch Eisenchlorid und konz. HCl zu Stickoxyd und Auffangen desselben über ausgekochter Natronlauge) erwies sich bei eingehender Prüfung als unzuverlässig u. mit prinzipiellen Fehlern behaftet, die durch die Ggw. der organischen Stickstoffverbb. bedingt sind. Nach einer Reihe vergeblicher Verss. kamen Vff. dazu, die Zerstörung dieser organischen Stickstoffverbb. durch Erhitzen mit festem Ätznatron unter Druck zu bewirken. Zur Ausführung der neuen Methode werden 50 ccm der zu unters. Fl. in einem LINTNER'schen Druckfläschchen mit ca. 10 g NaOH ca. 8 Stdn. auf 120—130° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Inhalt in einen Destillationskolben gegossen, und der sich durch Einw. des NaOH auf das Glas bildende gelatinöse, ziemlich fest anhaftende Belag auf ein auf den Kolben gesetztes Filter gebracht. Nach dem Auswaschen mit h. W. wird dieser immer noch Spuren von Salpeter enthaltende Nd. getrocknet und einstweilen bei Seite gelegt. Die Fl. in dem Kolben bringt man durch Hinzufügen von Lauge auf den für die Salpeterbest. üblichen Gehalt an NaOH und kocht, bis keine Spur von NH_3 mehr entweicht. Hierauf wird der getrocknete Nd. hinzugefügt, das Filter mit Essigs. ausgewaschen, die Reduktion durch Zinkeisen eingeleitet und wegen des starken Schäumens sehr vor-

sichtig, eventuell zweimal destilliert. — In einer Schlufsbemerkung über die Best. von N in Stallmist und ähnlichen Substanzen schlagen Vff. vor, die M. mit Weins. zu trocknen. Zur Best. des Ammoniak-N scheint die Dest. mit MgO unzuverlässig.

(Ref. hat sich durch zahlreiche Verss. von der Zuverlässigkeit der vorgeschlagenen Methode zur Best. des Nitratstickstoffs überzeugt, fürchtet indessen, dafs die Umständlichkeit derselben einer allgemeinen Einführung hinderlich sein wird.) (Landw. Ver.-Stat. **46**. 1—20. Jena. Agrikult.-chem. Labor. d. Univ.) HAEFCKE.

J. Pattinson und **H. S. Pattinson**, *Notiz über die Bestimmung des Phosphors im Eisen und in Eisenerzen, welche Titan enthalten.* Bei Digestion eines titanhaltigen Eisens oder Eisenerzes mit HCl wird ein Teil der Titansäure unl., und dieser Nd. enthält einen gewissen Teil der in der Lsg. vorhandenen Phosphorsäure. Man mufs für die Phosphorbestimmung den Nd. abfiltrieren, die Kieselsäure durch Flufssäure verjagen, den Rückstand mit Natriumcarbonat schmelzen und die Schmelze mit W. aufnehmen, wobei Titansäure unl. zurückbleibt, während die gesamte Phosphorsäure in Lsg. geht. Die Vff. fanden aber, dafs die Ggw. von Titansäure noch insofern einen wesentlicher Fehler verursacht, als der bei Digestion mit HCl in Lsg. gebliebene Teil der Titansäure die vollständige Fällung der gelösten Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat verhindert. Bei Digestion der Fl. bei 85° genügten schon 0,008 g Titansäure in 70 ccm Fl., um zu bewirken, dafs statt 0,140 g Ammoniumphosphormolybdat nur 0,118 g fielen. Bei etwa 107°, dem K. der Fl., ist die Ausfällung der Phosphors. durch Molybdäns. etwas stärker, aber noch keineswegs vollständig, und je mehr Titans. gel. ist, um so unvollständiger wird die Fällung der Phosphorsäure. 0,114 g Titans., die in 70 ccm gel. waren, bewirkten, dafs gar kein Phosphomolybdat aus einer Lsg. von 85° C. ausfiel, welche nach ihrem Phosphorgehalt einen Nd. von 0,122 g hätte geben müssen. Man mufs also nicht nur in dem unl. Teil die Phosphors. vor der Fällung von der Titans. trennen, sondern auch in dem löslichen Teil. Dies geschieht am besten, wenn man das Eisen gröfstenteils zu Oxydul reduziert und die Phosphors. durch Ammoniak als Ferriphosphat ausfällt. Die gesamte Titans. fällt mit, u. sie mufs abgeschieden werden, indem man den Nd. mit Natriumcarbonat schmilzt. Die Titans. wird dabei unl., das Eisenoxyd schliefst aber noch Phosphors. ein, und letztere kann nur durch mehrfach wiederholtes Schm. des Nds. mit Natriumcarbonat in die alk. Lsg. gebracht werden. Es ist deshalb noch zweckmäfsiger, nach Reduktion des gesamten gelösten Ferrisalzes zu Ferrosalz Alaunlsg. zuzufügen und die Phosphors. mit der Titans. durch Ammoniak zu fällen. Das Aluminiumphosphat l. sich vollständig in dem geschmolzenen Natriumcarbonat, und hierdurch wird es möglich, die Phosphors. durch einmaliges Schmelzen von der Titans. und der Thonerde zu trennen. (J. Soc. Chem. Ind. **14**. 443—44. 31/5. New-Castle Section [25/4.*].) BODLÄNDER.

J. E. Stead, *Bestimmung des Arsens in Eisenerzen und in Stahl und Gufseisen.* Wenn man eine Arsensäure enthaltende Fl. mit HCl und Eisenchlorür vorsichtig destilliert, kann man das gesamte Arsen als Chlorür übertreiben, ohne dafs Eisenchlorid mit übergeht. Im Destillat kann man das Arsen durch Oxydation mit Jodlsg. jodometrisch bestimmen. 1—50 g *Stahl* l. man in HCl und leitet das Arsenwasserstoff enthaltende Gas durch ein Absorptionsgefäfs, in welchem sich Bromwasser oder Silbersulfat befindet. In beiden Fällen wird das Arsen des Arsenwasserstoffs hier zurückgehalten. Nach vollendeter Auflösung des Stahls verjagt man das freie Brom aus der Absorptionslsg. und bringt die Fl. in die beim Lösen des Stahls erhaltene Lsg., oder man fällt aus der Silbersulfatlsg. das Silber durch HCl u. gieſst das Filtrat zu der die Hauptmenge des Arsens enthaltenden Fl. Man kann die vereinigten Fll. jetzt nahe zur Trockne dampfen und den Rückstand mit konz. HCl destillieren, oder man kann das Arsen durch lebhaftes Schütteln der Fl. mit ge-

fälltem Schwefelzink in wenigen Minuten völlig ausfällen, wobei ein Rückstand von Eisenarsenid, Arsen und Arsensulfid erhalten wird. Diesen filtriert man ab, spült ihn vom Filter, l. ihn in HCl und Brom, verjagt das überschüssige Brom und versetzt die Fl. in einem Destillationsgefäfs mit einer konz. Lsg. von Eisenchlorür. Man dampft, noch ohne Salzs. zuzusetzen, die Fl. unter Auffangen des meist arsenfreien Destillats bis auf nahe 20 ccm ein, fügt 20 ccm konz. HCl zu, destilliert, bis nur noch 10 ccm zurückbleiben, giebt wieder 20 ccm konz. HCl und 5 ccm W. hinzu u. destilliert nochmals. Die drei vereinigten Destillate enthalten das gesamte Arsen als Chlorür oder arsenige Säure und sind eisenfrei. Man neutralisiert nahe mit NH_3, versetzt mit einem geringen Überschufs von festem Natriumdicarbonat, kühlt und titriert nach Zusatz von klarer Stärkelsg. mit Jodlsg. bis zur konstanten Bläuung. Bei der *Untersuchung von Gufseisen* verfährt man ähnlich, thut aber hier besser, die gesamte Eisenlsg. abzudestillieren, ohne das Arsen als Sulfid abzuscheiden. *Eisenerze* werden direkt mit HCl und Eisenchlorür destilliert; ist viel Mangansuperoxyd vorhanden, so löst man vorher in einem besonderen Gefäfs, verjagt das Chlor und destilliert die Fl. mit dem Ungelösten, dem Eisenchlorür und der HCl. — Es lassen sich noch Arsenmengen von nur 0,002% nach dieser Methode bestimmen. Die Bestimmung im Eisen oder Stahl erfordert nur 2 Stdn., in Eisenerzen nur $^1/_2$ Stunde. Auch die von PLATTEN (**94**. I. 1097) beschriebene Arsenbestimmung, bei welcher das Arsensulfid durch Kochen mit W. in H_2S und arsenige S. übergeführt und die letztere durch Jodlsg. titriert wird, giebt gute Resultate, erfordert aber eine längere Zeit. (J. Soc. Chem. Ind. **14**. 444—46. 31/5. New-Castle Section. [25/4.*].) BODL.

Carl Friedheim und **Paul Michaelis**, *Über die Trennung des Arsens von anderen Elementen mittels Methylalkohol und Chlorwasserstoffsäure.* Die Trennung des Arsens von anderen Körpern geschieht nach der von E. FISCHER gegebenen Vorschrift durch Dest. in salzsaurer Lsg. unter Zusatz von Eisenchlorür. Hierbei verflüchtigt sich das Arsen als Trichlorid, welches in einem geeigneten Absorptionsmittel aufgefangen und auf die übliche Weise bestimmt werden kann. Vff. ersetzen das Eisensalz durch Methylalkohol und machen dadurch die Destillationsmethode zu einer viel brauchbareren und allgemeiner anwendbaren, insofern der von Arsen befreite Destillationsrückstand frei ist von fremden, feuerbeständigen Stoffen, welche die Trennung der anderen noch vorhandenen Elemente störend beinflussen. Dieser Vorteil des neuen Verf. macht sich besonders geltend bei der Trennung des Arsens von Wolfram, Vanadin und Molybdän, mit denen zusammen es sich in zahlreichen sog. komplexen Verbb. findet. — Die Arsens. wird bei der Behandlung mit Methylalkohol und Salzs. zuerst zu arseniger S. reduziert und scheint dann als Arsenigsäureester verflüchtigt zu werden, wofür der Umstand spricht, dafs das Destillat, solange es wasserfrei ist, durch H_2S nicht gefällt wird, sondern erst, nachdem durch Wasserzusatz die Verseifung eingeleitet ist. Beim Erwärmen der mit HCl gesättigten methylalkoh. Lsg. von Arsens. gehen schon bei 40—50° arsenhaltige Dämpfe über, worauf bei 65—90° die Hauptmenge folgt. Als Destillationsgefäfs dient ein 250 ccm fassender Rundkolben, welcher mittels übergeschliffener, direkt am Kühler angeschmolzener Kappe verschliefsbar ist. Durch dieselbe geht, gleichfalls eingeschliffen, ein Tropftrichter bis fast auf den Boden des Kolbens. Die überdestillierende Fl. fliefst in einen Kolben von ca. $^3/_4$ l Inhalt durch eine gleichzeitig als Verschluſs eingeschliffene, bis in die Mitte desselben reichende Röhre, die mit dem Kühlerausfluſs gleichfalls durch Schliff verbunden ist. Seitlich am Kolbenhals befindet sich noch eine Schliffverbindung für eine Dreikugelvorlage. Die Lsg. der zu analysierenden Substanz wird im Destillationskolben mit 50 ccm Methylalkohol versetzt und, nachdem der vorgelegte Kolben mit 20 ccm konz. HNO_3, die Kugelvorlage mit destilliertem W. beschickt ist, wird gasförmige Chlorwasserstoffs. durch den Tropftrichter hindurch,

anfänglich in starkem Strom, eingeleitet, während man den Kolben kühlt. Nach vollständiger Sättigung wird aus dem Wasserbade abdestilliert und dabei ein ganz schwacher Salzsäurestrom unterhalten. Je nach der Menge der Arsens. mufs die Dest. mit Methylalkohol ein- bis zweimal wiederholt werden. Der Inhalt der Vorlagen wird nach Zusatz von 20—30 ccm konzentrierter Salpetersäure in einer Schale erwärmt, auf 100 ccm eingedampft, nach nochmaligem Zusatz der gleichen Menge Salpetersäure zur Trockne gebracht, mit W. aufgenommen, filtriert u. mit Magnesiamischung gefällt.

Will man auf diesem Wege die Trennung von Arsensäure u. Vanadinsäure bewirken, so ist letztere vor dem Zusatz von Methylalkohol mit wenig schwefliger S. unter Erwärmen zu reduzieren, weil sonst bei der Dest. Vanadins. in das Destillat mit übergeht. Die Bestimmung derselben im Rückstand geschieht durch Eindampfen mit HNO_3 und Glühen des Rückstandes in gewogener Platinschale.

Die Trennung von Arsensäure und Molybdänsäure geschieht in derselben Weise; nur genügt hier ein Zusatz von W., um jedes Übergehen von Molybdän zu vermeiden.

Die Trennung von Arsensäure und Wolframsäure auf analogem Wege wollte nicht glücken, da stets 2—3% der angewendeten Menge Wolframs. im Rückstande blieben. Doch gelingt es, beide SS. mit gröfster Genauigkeit in der Weise zu bestimmen, dafs man in einer Portion der Substanz das Gesamtgewicht von Wolframs. u. Arsensäure, in einer zweiten das Gewicht der Wolframs. allein ermittelt. Zu diesem Zwecke wird die wss. Lsg. des Arsenwolframates auf dem Wasserbade erwärmt, mit Merkuronitratlsg. versetzt, solange ein Nd. ausfällt, und die dabei entstehende freie Salpeters. mit Quecksilberoxyd neutralisiert. Nach 20 Minuten langem Erwärmen filtriert man, wäscht mit $HgNO_3$-haltigem W., trocknet, entfernt den Nd. möglichst vom Filter, löst den anhängenden Rest in verd. HNO_3 in einen Platintiegel, bringt nach dem Verdampfen der S. die Hauptmenge des Nd. hinzu, überschichtet denselben mit 15—20 g gewogenen, wasserfreien, normalen Natriumwolframats, füllt den Tiegel mit W. und dampft zur Trockne, wodurch eine innige Durchdringung des Nd. mit dem Natriumwolframat erreicht wird. Der bedeckte Tiegel wird im Luftbade allmählich auf 200°, dann auf dem Einbrenner, schliefslich auf dem Sechsbrenner erhitzt, bis Gewichtskonstanz eintritt. — Zur Bestimmung der Wolframsäure allein erfolgt das Fällen und Trocknen des Nd. in genau gleicher Weise, aber nach dem Entfernen desselben vom Filter verbrennt man dieses direkt, ohne es vorher mit HNO_3 zu behandeln, fügt die Hauptmenge des Nd. hinzu und glüht direkt ohne Zusatz des Natriumwolframats. Die mit dieser Methode erzielten Resultate sind, ebenso wie die übrigen besprochenen Trennungen, sehr genau, wie die beigegebenen Beleganalysen zeigen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1414—22. 24/6. [11/6.] Berlin N. Wissenschaftl. chem. Lab.) MEYER.

P. Jannasch u. **H. Kammerer**, *Über quantitative Metalltrennung in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd. (12. Mitteilung.)* 1. Trennung von Mangan und Silber. 0,7—0,8 g Silbernitrat und die gleiche Menge Manganammonsulfat werden mit 10 ccm konzentrierter Salpeters. und ebensoviel W. gel. und die Fl. in ein Gemisch von 20 ccm W., 50 ccm H_2O_2 und 40 ccm konz. NH_3 gegossen, worauf man 10—12 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Der sich rasch absetzende Nd. von Mangansuperoxydhydrat wird abfiltriert, mit einem Gemisch von 8 Volumteilen W., 17 H_2O_2 und 17 starkem NH_3, schliefslich mit h. W. ausgewaschen, geglüht u. gewogen. Im Filtrat wird nach Verdampfen des NH_3 das Silber in der üblichen Weise mit HCl bestimmt.

2. Trennung von Wismut und Kobalt. 0,5 g Kobaltammonsulfat und 0,35 g Wismut wurden mit 10 ccm konz. HNO_3 und 10 ccm W. gelöst und in ein

Gemisch von 20 ccm W., 50 ccm H_2O_2 u. 50 ccm konz. NH_3 eingegossen, nachdem man der Metalllsg. nochmals 10 ccm konz. HNO_3 zugesetzt hat. Der Wismutniederschlag (**95**. I. 1042) wird wie oben ausgewaschen u. nochmals in verd. Salpeters. 1 : 3 gel., worauf man die Fällung genau wie das erste Mal wiederholt. Das Filtrat wird eingedampft und die Ammonsalze werden vertrieben. Man nimmt mit wenig h. W. auf, dem man einige Tropfen HCl u. etwas H_2O_2 zugefügt hat, verd. auf höchstens 100 ccm und fällt nach schwachem Übersättigen mit Natronlauge unter Zusatz von Brom in der Siedehitze. Der Nd. wird getrocknet, geglüht u. als Kobaltoxydoxydul gewogen. Man kann auch das Kobalt direkt aus der ursprünglichen ammoniakal. Lsg. mit Schwefelammonium fällen und das Sulfid mit Königswasser und H_2O_2 in Lsg. bringen, um es schliefslich mit Natron und Brom zu fällen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1407—9. 24/6. [11/6.].) MEYER.

Alexander Cameron, *Die Bestimmung der Alkalisalze in feuerfesten Thonen, Düngemitteln etc.* Der Vf. prüfte die Abscheidung der Alkalien aus Lsgg. von Superphosphat durch Behandlung der Lsg. mit überschüssigem Bariumhydroxyd, Fällung des Baryts aus dem Filtrat durch Ammoniumcarbonat u. Wägung des eingedampften Filtrats hiervon als Carbonat, Sulfat oder Chlorid, sowie die Bestimmung des Kaliums durch Platinchlorid. Die Abscheidung der Alkalien durch Ätzbaryt ist vollständig, auch wenn ein grofser Überschufs von Ätzbaryt angewendet wird, u. auch die Ggw. von Magnesiumsalzen verursacht keine zu hohen Resultate. Die Wägung der Alkalien erfolgt am besten in Form der Sulfate oder Carbonate, da diese beim Erhitzen über dem Bunsenbrenner nicht verflüchtigt werden. Die Bestimmung als Chloride erfordert mehr Zeit und giebt wegen der Flüchtigkeit der Chloride unsichere Resultate. (J. Soc. Chem. Ind. **14**. 427—28. 31/5. London Section [6/5.*].) BODLÄNDER.

Dupasquier, *Trennung des Calciums vom Barium und Strontium.* Die Methode des Vf. beruht darauf, dafs bei der Einw. von Alkalisalzen der Weins. in Ggw. von Ammoniumsulfat der Kalk in das Tartrat übergeht, während Barium und Strontium als Sulfate übrig bleiben. Durch Einw. von sehr verd. HCl kann das erstere dann getrennt werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 628. [24/5.*].) HESSE.

Carl Böttinger, *Zur Mörtelanalyse.* Vf. will aus der mechanischen und chem. Analyse der Mörtel von alten Bauten einen Rückschlufs auf deren relatives Alter machen. Er vergleicht z. B. einen Mörtel aus der Umfassungsmauer der Burg Otzberg bei Darmstadt mit einem solchen aus einem alten Mauerrest bei der Stadt Hering, u. findet, dafs bei ersterem das Verhältnis zwischen leicht abschlämmbaren Teilen und gröberem Sand 1 : 5,33, bei letzterem 1 : 3,66 ist, dafs ferner das in HCl Lösliche zum Unlöslichen sich bei dem einen Mörtel wie 1 : 2, bei dem anderen wie 1 : 4 verhält, u. schliefst daraus, dafs die betreffenden Bauten zu ganz verschiedenen Zeiten erbaut sein müssen. Nach Ansicht des Referenten ist ein solcher Schlufs nicht zulässig, besonders bei lokal auseinander liegenden Bauten, da bekanntlich die Zus. des Mörtels überhaupt eine sehr schwankende ist und vor allem von der Natur des als Zuschlag benutzten Sandes abhängt, der bei zwei Bauwerken derselben Zeit je nach seiner Provenienz und Behandlung aufserordentlich verschiedenartig sein kann. (Chem.-Ztg. **19**. 1044. 5/6.) MEYER.

H. Nissenson u. **B. Neumann**, *Mitteilungen aus der analytischen Praxis.* Es werden auf Grund praktischer Erfahrungen abgekürzte und verbesserte Methoden zur Analyse von folgenden Hüttenprodd. gegeben: Weichblei, Hartblei, Werkblei, Bleiglanz, Blei- und Kupferstein. Für die Bestimmungen werden vielfach elektrolytische Methoden benutzt. Die Abhandlung enthält eine Fülle von wichtigen Einzelheiten, die geeignet sind, die häufig komplizierte Analyse der geringen „schädlichen" Beimengungen einfacher u. sicherer zu gestalten. (Chem.-Ztg. **19**. 1141—43. 19/6.) MEYER.

P. Jannasch u. H. Kammerer, *Über die quantitative Analyse des Bleiglanzes.* Es wird folgendes Verf. empfohlen: 0,7—0,75 g des fein gepulverten Minerals befeuchtet man mit verd. HNO_3, läfst einige Minuten stehen, fügt 10 ccm konz. HCl hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade. Man giebt nun wiederum Salpeters. u. W. zu nebst 10—15 Tropfen Brom u. erwärmt bis zur vollständigen Oxydation des Schwefels. Zur Zerstörung von Bromat wird dreimal mit konz. HCl zur Sirupdicke eingedampft. Der Rückstand wird mit 60 ccm W. und 20 ccm konz. HCl kurze Zeit aufgekocht, wobei alles Bleisulfat in Lsg. geht. Die zurückbleibende Gangart wird sofort abfiltriert. Zur Fällung des Bleies erhitzt man das Filtrat zum Kochen und gieſst die klare Lsg. in ein Gemsich von 25 ccm W., 50 ccm H_2O_2 und 50 ccm konz. NH_3. Das Blei fällt als krystallinischer, gelbroter Nd. aus, dessen Zus. noch ermittelt werden soll. Derselbe wird nach mehrstündigem Stehen filtriert, k. ausgewaschen, geglüht und als Bleioxyd gewogen. Das Filtrat wird eingedampft, bis das NH_3 entwichen ist, worauf man 5 ccm konz. HCl und ebensoviel A. zugibt und einige Zeit erhitzt, um gebildete Überschwefels. und noch vorhandenes H_2O_2 zu zerstören, worauf man die Schwefels. mit Chlorbarium fällt. — Geringe Verunreinigungen des Bleiglanzes, wie Cu, Ni, Zn oder As, können nach Abscheidung des Schwefels. bestimmt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1409—11. 24/6. [11/6.] Heidelberg. Univ.-Lab.) MEYER.

E. Přiwoznik, *Über den Einfluſs einiger Platinmetalle auf die Richtigkeit der bei den Goldinquartationsproben erzielten Resultate.* Das an den Münz- u. Probieramtern übliche Verf. zur Prüfung der Goldlegierungen auf ihren Feingehalt besteht darin, daſs die Probe des aus Gold und Kupfer bestehenden Münzgutes mit der nötigen Menge Silber und Blei auf der Kapelle zusammengeschmolzen, das Blei sodann unter Zutritt von Luft abgetrieben, das goldhaltige Silberkorn ausgestreckt, die erhaltene Lamelle zusammengerollt und das Röllchen mit Salpeters. gekocht wird. Das Gold bleibt in Form eines Röllchens zurück und wird nach dem Abwaschen und Ausglühen gewogen. Vf. hat nun den Einfluſs eines Platingehaltes des Goldes auf die Resultate der Probe festgestellt und gefunden, daſs bis zu einem Gehalte von 2% Pt und vielleicht etwas darüber der Feingehalt vollkommen richtig, bei einem höheren Gehalte an Platin jedoch zu hoch gefunden wird. (Bekanntlich löst Salpeters. kleinere Mengen Platin, wenn andere in Salpeters. lösliche Metalle, wie Ag, Cu etc., zugegen sind.) Statt der Salpeters. wird auch konz. Schwefels. verwandt. Diese hat jedoch unter keinen Umständen die Eigenschaft, Platin zu lösen, so daſs ihre Benutzung bei einem Gehalte des zu prüfenden Goldes an Platin Fehler verursachen würde. Löst man Silberplatin in Salpeters., so bildet sich Silberplatinnitrit, $Ag_2Pt(NO_2)_4$. Enthalten Goldsorten mehr als 2% Pt, so soll man nach CHAUDET die platinhaltigen Goldröllchen wiederholt mit Silber inquartieren, bis Gewichtskonstanz eintritt; hierbei fallen jedoch die Verluste durch Kapellenzug ins Gewicht. Die Auflösungen der Platinsilberlegierungen in Salpeters. sind wasserhell; bräunliche Färbung weist auf Palladium hin. Letzteres ist in Salpeters. vollkommen löslich. Nachteiliger ist der Einfluſs von Iridium, Rhodium u. Ruthenium. Iridium legiert sich bei der im Probierofen herrschenden Temperatur nicht mit dem Gold, sondern setzt sich beim Umrühren und Stehenlassen der geschmolzenen Gold-Silberlegierung als solches ab. Ähnlich dürfte sich Rhodium verhalten. Ruthenium verrät sich durch ein eigentümlich silberartiges Aussehen und die aufgeblähte Form des Kornes, sowie dessen Neigung zum Spratzen. Diese Erscheinung beruht auf der leichten Oxydierbarkeit des Rutheniums zu RuO_2. Osmium verflüchtigt sich leicht als Überosmiumsäure. (Österr. Z. Berg-Hütt. **43**. 272—75.) MEYER.

G. Denigès, *Über den Nachweis der Weinsteinsäure mittels Resorcin.* Die von MOHLER (**91**. I. 812) angegebene Rk. auf Weinsteins. mittels einer Lsg. von Resorcin

in konz. Schwefels. ist bei Ggw. von Nitraten, Nitriten u. Chloraten unsicher. Es giebt aber auch noch eine Reihe anderer Oxydationsmittel, welche schon in der Kälte auf die schwefels. Resorcinlsg. unter Bildung von Farbstoffen einwirken u. auf diese Weise die Erkennung der Weinsteins. vereiteln. Schliefslich giebt es Verbb., welche die MOHLER'sche Rk. in der Wärme beeinflussen. Aus diesen Gründen benutzt Vf. einmal eine Lsg. von 2 g reinem Resorcin in 100 ccm 1—2%iger Schwefels., die den Vorzug hat, sich beim Aufbewahren nicht zu verändern; dann läfst er diese Lsg. direkt auf die zu unters. Fl. und nicht auf ihren Abdampfrückstand einwirken, schliefslich reduziert er durch H_2 nascens etwa vorhandene oxydierende Substanzen. Demgemäfs modifiziert sich die MOHLER'sche Rk. in folgender Weise: Man mischt eine bestimmte Menge konz. Schwefels. mit dem 50. Teil der obigen Resorcinlsg., fügt einen oder zwei Tropfen der weinsteins. Lsg. hinzu u. erwärmt nach u. nach. Bei ca. 115° C. entsteht eine rotviolette Färbung, die bei 130—140° intensiver wird u. selbst Spuren von Weinsteins. anzeigt. Entsteht auf Zusatz der zu prüfenden Fl. zu dem Reagens in der Kälte eine Färbung, so sind oxydierende Substanzen zugegen. In diesem Falle werden 5 ccm davon mit 6 Tropfen einer konz. $CuSO_4$-Lsg., ca. 2 g Zink und 1 ccm Schwefels. reduziert; alsdann verfährt man, wie oben angegeben. Auf diese Weise war es möglich noch 1‰ Weinsteins. bei Ggw. von 10‰ $NaNO_2$, 10‰ KNO_2, 10‰ K_2CrO_4 u. 10‰ $KClO_3$ zu erkennen. Bei spektroskop. Beobachtung der nach Eintritt der Färbung verdünnten Lsg. unter Zuhilfenahme von konz. Schwefelsäure oder Essigs. sieht man im Gelb ein Absorptionsband, dessen Lage ungefähr der Wellenlänge $\lambda = 527{,}5$ entspricht und sich von λ 510 bis λ 545 erstreckt, und welches noch bei sehr starker Verdünnung der Fl. sichtbar bleibt. Die Rk. ist bei Anwesenheit von Stoffen, wie Zucker, die mit Schwefels. in der Wärme sich schwärzen, nicht anwendbar. In diesem Falle soll man die Weinsteins. als Bleisalz fällen u. dieses zur Rk. benutzen. (J. Pharm. Chim. [6.] **1**. 586—89. 15/6.) PROSKAUER.

G. Romijn, *Über den Nachweis von Formaldehyd.* Geeignet hierfür ist die Überführung des Formaldehyds in Hexamethylentetramin, da sie sehr leicht und in der Wärme rasch und vollständig von statten geht. Es genügt, den CH_2O mit überschüssigem NH_3 auf einem Uhrglas zur Trockne zu dampfen. Das zurückbleibende Hexamethylentetramin krystallisiert aus W., A. und anderen Lösungsmitteln in regulären Krystallen, nicht, wie in der älteren Litteratur angegeben, in Rhomboedern. Es reagiert schwach alk. und giebt im allgemeinen ll. Salze. Mit $HgCl_2$ giebt es in neutraler oder schwach saurer Lsg. zwei verschiedene Verbb. 1. $C_6H_{12}N_4$. $6\,HgCl_2$, reguläre Krystalle, bildet sich bei Anwendung eines Überschusses von $HgCl_2$. 2. $(C_6H_{12}N_4)_2.3\,HgCl_2$, monokline Krystalle entsteht bei Überschufs von Amin. Diese Doppelverbb. fallen noch in sehr verd. Lsg. aus. — Ndd. werden auch erhalten mit Jodqueckailberjodkalium in schwach saurer Lsg. (hellgelbe, hexagonale Sterne), $PtCl_4$ (gelbe, reguläre Krystalle), Phosphormolybdänsäure (rhombisch), KJ und Jodwismutjodkalium (gelbe, reguläre Oktaeder), mit $SnCl_2$ u. konz. HCl (rhombische Nadeln), mit Jodjodkalium (rautenförmig, rhombisch) und mit Pikrins. (Nadeln). (Nederl. Tijdschr. Pharm. **7**. 169—75. Juni.) MUHLERT.

Lyman F. Kebler, *Über die Bestimmung des Morphiums im Opium.* Die Arbeit betrifft Einzelheiten der in den Vereinigten Staaten offizinellen Methode. Das nach dieser Methode abgeschiedene Rohmorphium enthält Asche, deren Menge in Betracht zu ziehen ist. Die Asche von 26 g Morphium, das aus verschiedenen Sorten Opium abgeschieden war, enthielt 27,88% l. Salze (K_2CO_3, K_2SO_4, NaCl), 0,83% Kiesels., 0,43% Aluminiumphosphat, 13,45% Magnesiumphosphat, 56,17% Calciumcarbonat. Aus dem Calciumgehalt kann man die Menge des mit dem Morphium gefällten Calciummekonats berechnen u. den Rest der Asche in Substanz zusammen mit dem Gewicht des Calciummekonats von dem Gewicht des Rohmorphiums ab-

ziehen. Diese Methode eignet sich nach vergleichenden Bestimmungen am besten zur Prüfung des Rohmorphiums. (J. Soc. Chem. Ind. **14**. 464—68. 31/5. New-York Section [1/4.*].) BODLÄNDER.

R. Kusserow, *Über die quantitative Bestimmung der Maltose u. Dextrose durch Reduktion alkalischer Kupferlösung.* Vf. unters. den Einfluſs des Verdünnungsgrades von Zucker- u. Cu-Lsg., der Kochdauer u. des Einhaltens des K. auf das Resultat u. gelangt zu den hierüber bereits bekannten Thatsachen. Er empfiehlt, die Dextroselsg. zu der Cu-Lsg. aus Pipetten zufließen zu lassen, welche so fein sind, daſs das Ablaufen der 25 ccm Zuckerlsg. 1 Minute dauert. Nach dem 4 Minuten langen Sieden des Gemisches soll durch Einstellen in k. W. schnell abgekühlt werden, um Abscheidung von Cu_2O nach Unterbrechung des Siedens zu verhindern. (Wchschr. Brauerei **12**. 574 u. 75.) SCHMITZ-DUMONT.

F. Gaud, *Neues Verfahren zur quantitativen Glucosebestimmung.* 50 ccm frisch bereiteter FEHLNIG'scher Lsg. mit 50 ccm W. verd. werden, in einer Porzellanschale 3 Minuten gekocht, auf ein kochendes Wasserbad gesetzt u. 25 ccm der etwa 1%igen Zuckerlsg. zugegeben. Nach 10 Min. wird die Fl. dekantiert, das Cu_2O auf einem Filter gesammelt, gewaschen mit h. W., bis keine Rk. auf Phenolphtaleïn mehr erfolgt, u. nach Durchstoſsen des Filters in ein auf 20—25 ccm kalibriertes Kölbchen gespült; nun wird zur Marke aufgefüllt u. gewogen. Aus dem Gewicht der Fl. u. dem des Nd., dem Volum des Kölbchens u. D. des Cu_2O = 5,881 läſst sich dann das Gewicht des Cu_2O berechnen. So sollen absolut genaue Resultate erhalten werden. (Rev. intern. falsific. **8**. 173.) SCHMITZ-DUMONT.

Van Hamel Roos, *Bemerkungen zur Milchuntersuchung und zur Bestimmung von Fett u. Albumin in kondensierter u. frischer Milch.* Die Übelstände der gleichzeitigen Fällung von Fett und Albumin nach RITTHAUSEN durch $CuSO_4$ u. nachfolgendes Neutralisieren mit NaOH vermeidet Vf. durch Anwendung von $ZnSO_4$. 5 g kondensierte Milch mit 100 ccm W. verd. werden bei 35° mit 1%iger $ZnSO_4$-Lsg. titriert, bis Fett u. Albumin gefällt sind, u. eine klare Fl. darüber steht. Der Nd. wird auf gewogenem Filter gewaschen, bis die ablaufende Fl. 250 ccm beträgt, dann nur leicht getrocknet u. im SOXHLET-App. von Fett befreit. Die Entfettung geht leichter vor sich als bei dem Cu-Nd.; die Veraschung giebt ein genaueres Resultat, da ihre Vollständigkeit an der Farbe des ZnO besser erkennbar ist als am CuO. In dem Filtrat läſst sich nach Zugabe von etwas NaOH der Milchzucker direkt titrieren und Rohrzucker polarimetrisch bestimmen. (Rev. intern. falsific. **8**. 173 u. 174. [20/5.*] Kongreſs f. Physik u. Medizin. Amsterdam.) SCHMITZ-DUMONT.

Gantter, *Über den Nachweis von Blutflecken.* Das Nichtfinden der Häminkrystalle ist kein Beweis für Abwesenheit von Blut, da z. B. Rost die Bildung derselben hindern kann. Für diesen Fall empfiehlt Vf. Wasserstoffsuperoxyd als sehr empfindliches Reagens. Bringt man einen Tropfen desselben auf den abgeschabten Rost, so beginnt, von diesem ausgehend, eine lebhafte Entw. von O, sobald Blut zugegen ist. Indessen geben auch Eiter und andere tierische Fll. dieselbe Rk. (Z. Angew. Ch. **1895**. 370. 15/6. Stuttgart.) HAEFCKE.

A. Goske, *Über die Analyse von Schmalz.* Vf. hat schon früher den Nachweis von Talg im Schmalz durch Auflösen des Fettes in Ä. und Krystallisierenlassen geführt. Man erhält so bei Abwesenheit von Talg schräg abgeschnittene Tafeln, bei Ggw. von Talg aber Büschel von kleinen Nadeln. Das mikroskopische Bild erscheint im allgemeinen am klarsten, wenn man nicht über 1 g Schmalz verwendet und die ätherische Lsg. bei 12—13° C. stehen läſst. Diese Unterscheidung gilt jedoch nur für die Unters. von sog. „Dampfschmalz", d. h. amerikanischem Rohschmalz (Steam lard), während merkwürdigerweise reines Metzgerschmalz bei der gleichen Behandlung

Nadeln zeigt, die nicht leicht von denen des Talges zu unterscheiden sind. Es ist Vf. bis jetzt nicht gelungen, den Grund dieses eigentümlichen Verhaltens zu finden. — Für den Nachweis von Öl im Schmalz empfiehlt Vf. statt der früher angewandten Phosphormolybdäns. die Bechi'sche Rk. in der von der italienischen Kommission empfohlenen Ausführung. In zweifelhaften Fällen ist aufserdem die vom Vf. angegebene „Prefsmethode" anzuwenden. (Chem.-Ztg. **19**. 1043—44. 5/6. Mühlheim a. Rh.)
Meyer.

John M. C. Paton, *Notiz über Abweichungen in Ölbestimmungen im Leinsamenkuchen.* Der Vf. hat von verschiedenen Handelschemikern Bestimmungen des Ölgehaltes in demselben Leinkuchen und in Leinsamen ausführen lassen und dabei Zahlen erhalten, die von 5,90—12,36%, 7,06—11,93% u. 17,92—34,78% voneinander abweichen. Eine andere genügende Erklärung der Abweichungen, als die in der absoluten Unzuverlässigkeit der analysierenden Chemiker liegende, wurde in der Sitzung weder von dem Vortragenden, noch von den Zuhörern gegeben. (J. Soc. Chem. Ind. **14**. 446—48. 31/5. Nottingham Section [24/4.*].) Bodländer.

A. Grittner, *Beiträge zur Kohlenuntersuchung.* Vf. führte vergleichende Bestimmungen der Feuchtigkeit von Kohlen aus in Wasserstoffatmosphäre bis zur Gewichtskonstanz u. auf die gewöhnliche Weise im Trockenkasten bei 100—105°. Zum Trocknen in Wasserstoffatmosphäre diente ein Liebig-Entenrohr von nachstehender Form (Fig. 11). Dasselbe hat bei *a* einen Glasstöpsel, bei *b* eine Kappe; das aufgeschliffene Chlorcalciumrohr hat bei *c* einen Glasstöpsel und bei *d* eine Kappe. An die Stelle von *a* kann ein eingeschliffenes Knierohr gesetzt werden, durch welches der gut getrocknete H zugeleitet wird. Alle Verschlüsse u. Verbindungen sind gut eingeschliffen. An das erste Chlorcalciumrohr schliefst sich ein zweites U-förmiges, mit hohlen Glasstöpseln versehenes an, u. den Beschluls bildet ein Chlorcalciumschutzrohr, dessen Ende in W. taucht. Bei richtiger Regulierung des Wasserstoffstroms darf nur das aufgeschliffene Chlorcalciumrohr an Gewicht zunehmen. Das vertikale Ende des Entenrohrs geht durch das eine Abzugsloch des Trockenkastens, das horizontale Ende durch ein in der Seitenwand angebrachtes Loch. Die Bestimmungen ergaben gut übereinstimmende Prozentzahlen. aus dem Gewichtsverlust u. dem gewogenen W. berechnet. Gegenüber der gewöhnlichen Trocknung im Lufttrockenschrank ergab sich ein Plus an Feuchtigkeit von ungefähr 1%. Der Einfluls dieser Differenz auf die nach der Formel:

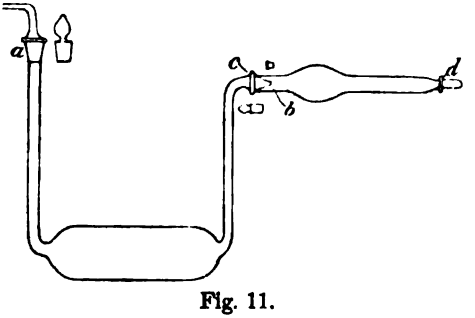


Fig. 11.

$$^1/_{100}\,[8100\ C + 29\,000\ (H - {}^1/_8 O) + 2500\ S - 600\ W]$$

berechneten Calorien ist nur ein geringer. Bei Verdampfungsverss. nimmt man zwei Kohlenproben, deren eine an Ort und Stelle bis zur Erbsengröfse zerkleinert wird und gut eingeschlossen als Feuchtigkeitsprobe dient. Die Bestimmung wird ohne weitere Zerkleinerung ausgeführt. Die zweite, zur Elementaranalyse dienende Probe erhält die nötige Feinheit; auch in ihr wird die Feuchtigkeit bestimmt. Die Resultate der Analyse werden auf die in der Feuchtigkeitsprobe bestimmte Feuchtigkeit umgerechnet. In diesem Falle ist der Unterschied in dem berechneten Heizwert erheblicher, je nachdem bei Luftzutritt oder im Wasserstoffstrom getrocknet wird. Der

Vers., die Kohle im trockenen Leuchtgasstrom zu trocknen, ergab infolge des Sauerstoffgehaltes des Leuchtgases Oxydationen. O wird zunächst absorbiert und bewirkt dann die Oxydation von C u. H. Vf. zeigte durch Verss. im trockenen Luftstrom, daſs dieser oxydierende Vorgang sofort eintritt, sobald die Kohle erhitzt wird, und nicht, wie Bittó (**95**. I. 560) annimmt, erst nachdem die Kohle ihre gesamte Feuchtigkeit verloren hat. Die Aschenbestimmung wird am besten im Muffelofen ausgeführt. Des weiteren polemisiert Vf. gegen die Bittó'sche Arbeit, namentlich in bezug auf die von jenem angewandte Methode zur Berechnung der Calorien. (Z. Angew. Ch. **1895**. 309—13. 7/6. Lab. d. K. Ung. Staatseisenbahnen.) Haefcke.

Technische Chemie.

P. Kienlen, *Über ein von Benker herrührendes, ökonomisches Fabrikationsverfahren von Schwefelsäure.* Die Gase, welche aus den Bleikammern austreten, enthalten stets eine gewisse Menge N_2O_4, welches mit H_2SO_4 bei 62° nur eine sehr unbeständige Verb. giebt u. daher zum gröſsten Teil in die Luft geht. Benker versucht, nach einer alten Idee von Schwarzenberg dasselbe durch SO_2 wieder in reaktionsfähige, niedere Oxydationsstufen des N überzuführen:

$$N_2O_4 + SO_2 + H_2SO_4 = 2HSO_5N.$$

Benker führte zunächst die SO_2 beim Eintritt der Gase in den Kondensationsturm zu, ohne jedoch praktisch damit einen bedeutenden Erfolg zu erzielen. Es lag wieder die Gefahr vor, durch zuviel SO_2 die Stickoxyde bis zu NO, welches von der H_2SO_4 nicht absorbiert wird, zu reduzieren. Benker fand nun, daſs, bei heute meist üblicher intensiver Produktion, die Gase schon beim Eintritt in die letzte Kammer groſse Mengen N_2O_4 enthalten, und in derselben fast gar keine Rk. mehr stattfindet. Er führte daher seinen Injektor für SO_2 hier ein u. mit gutem Erfolge. Wesentlich ist, daſs mit dem Injektor möglichst wenig W. mit eingeführt wird. Ein Überschuſs derselben würde Bildung von HNO_3 u. rasche Zerstörung des Bleies zur Folge haben. Bei einer Speisung des Gay-Lussac-Turms mit täglich 50 000 l H_2SO_4 von 60° Bé. entsprach die tägliche Ersparnis 150—200 kg Nitrat. (Mon. scient. [4.] **9**. I. 321—23. Mai.) Muhlert.

Karl Böttinger, *Zusammensetzung und Verhalten von Dachschiefer.* Vf. hat die Oberflächenschichten zweier Dachschiefer untersucht, welche gleich lange atmosphärischen Einflüssen ausgesetzt gewesen waren, u. von denen der eine starke Verwitterung zeigte, während der andere das ursprüngliche Aussehen beibehalten hatte. Die Pauschanalysen beider Proben zeigen keine wesentlichen Differenzen; dagegen kommt die Neigung zum Verwittern, d. h. die geringe Frostbeständigkeit des einen Schiefers in seiner bedeutend gröſseren Wasserbindefähigkeit zum Ausdruck. (Chem.-Ztg. **19**. 1144. 19/6.) Meyer.

K. Andrlik und **J. Pánek**, *Über die Färbung des Zuckers durch an Kali gebundene Melasse- und Ulminsäure.* Manchmal werden aus Nachproduktenfüllmassen Zucker von eigentümlich graulicher Färbung gewonnen, welche bisher auf Zersetzungsprodd. des Invertzuckers durch CaO, Ferrocitrate oder auch Sulfide der Schwermetalle zurückgeführt wurden. Aus derartig gefärbtem Zucker wurde durch Ansäuern der wss. Lsg. ein äuſserst feiner, schwarzbrauner Körper gefällt (0,069% des Zuckers). Die Zuckerlsg. blieb indessen noch gefärbt. Der Nd. enthielt keinen S, 41,5% Asche, in welcher Cu deutlich nachweisbar war. Gröſsere Mengen des Nds. isolierten Vff. aus den Sirupen, welche zur Gewinnung des gefärbten Zuckers dienten. Der Nd. wurde zwecks Reinigung in verd. KOH-Lsg. gel.; das Unl. löste sich teilweise in A.,

u. diese Lg. gab nach dem Verseifen eine geringe Menge rechtsdrehender Substanz, welche mit Chlf. und H_2SO_4 Cholesterinrk. zeigte. Auf Melasse berechnet, betrug dieselbe 0,003%. Die alk. Lg. wurde mit HCl angesäuert, der Nd. ausgewaschen, bei 80° getrocknet, dann mit Bzn. ausgezogen. Der Benzinextrakt gab 0,0084% des Melassengewichtes an Fettss., welche aus weifsen Nadeln und brauner Fl. bestanden. Der schwarze Rückstand wurde nun mit A. erschöpft, es verblieben, bei 105° getrocknet, 0,0464% einer Substanz, welche die Eigenschaften der *Ulminsäure* besafs. Der alkoh. Extrakt gab verdampft eine schwarze, glänzende M. von den Eigenschaften der PELIGOT'schen *Melassesäure*, 0,0617%. Mit diesen beiden Körpern wurde versucht, reinem Zucker die graue Farbe zu geben, es wurde jedoch nur ein merklich dunklerer Zucker erhalten, der frei von dem Stich ins Graue war. Der Grund zu der grauen Färbung ist demnach in dem nach Ausfällen der Melasse mit HCl in Lg. verbleibenden Farbstoff zu suchen. Derselbe liefs sich durch Zusatz von NH_3, $CaCl_2$ und 2 Vol. A. aus der Lg. abscheiden und wird von Vff. weiter untersucht. (Böhm. Zeitschr. f. Zuck.-Ind. **19**. 502—5.) SCHMITZ-DUMONT.

Edm. Weinwurm, *Nutzen der Laboratorien für Malzfabriken und einige Beobachtungen bei der Durchführung der Malzanalyse nach den „Wiener Vereinbarungen"*. Vf. weist auf den grofsen Nutzen der Laboratorien für Malzfabriken hin. Derselbe ist in Österreich schon längst erkannt worden, während in Deutschland nur einige wenige Fabriken mit Laboratorien ausgerüstet sind. Die Kontrolle des Betriebes geschieht durch fortgesetzt auszuführende Analysen, welche sich um Ermittelung von W. und Extraktgehalt, Verzuckerungsdauer des Malzes, auf Zuckergehalt, Farbe und Klarheit der Würze erstrecken und nach den „Vereinbarungen des land- und forstwirtschaftlichen Kongresses in Wien 1890" ausgeführt werden. Vf. bespricht einige Einzelheiten, bez. Zweck und Ausführung der analytischen Bestimmungen. (Chem.-Ztg. **19**. 1002—3. 29/5.) MEYER.

H. Jay, *Über die flüchtigen Säuren der Weine*. Der Gehalt der Weine an flüchtigen SS. wird durch Destillation von 20 ccm Wein mit Wasserdampf, wobei unter den Kolben eine kleine Flamme gesetzt wird, bestimmt. Der Kolbeninhalt darf nicht eintrocknen. Nach 1—1¼stündiger Destillation wird der Säuregehalt des Destillates titrimetrisch bestimmt und im Rückstand der Gehalt an fixen SS. ermittelt. Wenn der Gehalt an flüchtigen SS. nicht gleich der Hälfte der Gesamtacidität ist, mufs die Operation unter Zusatz von 0,5 g Weins. wiederholt werden, um zu konstatieren, ob ein Teil der flüchtigen SS. des Weines mit Kalk, Kali oder NH_3 neutralisiert ist. Der Gehalt an flüchtigen SS. wurde in französischen und spanischen Weinen zu 0,38—0,80 g pro Liter (ausgedrückt als H_2SO_4) gefunden. Die algerischen Weine ergaben einen Gehalt von 1,30—1,60 g. Ein Gehalt von mehr als 1 g pro Liter läfst auf einen algerischen Wein schliefsen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 642—44. [24/5.*].) HESSE.

P. Carles, *Über den Flüssigkeitsgrad der Weine*. Man bezeichnet in der Önologie mit dem „Flüssigkeits- oder Süfsigkeitsgrade" denjenigen BAUMÉ-Grad, welcher dem Gehalt an Zucker in den süfsen Weinen entspricht. Um den Weinen diesen „Grad" zu erhalten, unterbricht man entweder die Gärung des Mostes durch Zusatz von A. u. SO_2, oder man setzt nachträglich Traubenmost zu. In den einzelnen Gegenden Frankreichs werden diese Mittel in verschiedenster Variation angewendet. Die Analyse hat ergeben, dafs bei den verschiedenen Behandlungsweisen der Trauben sich die Acidität derselben vermindert, also gerade der Bestandteil, welcher die Aktivität des alkoh. Fermentes zu schwächen pflegt. Es ist daher schwer, mit solchen Trauben, die z. B. der Sonne ausgesetzt worden waren, einen Süfswein mit dem normalen Alkoholgehalt zu erzeugen. Aus diesem Grunde setzt man den gewöhnlichen Süfsweinen A. des Handels, ausgewählten Sorten A. aus Wein, Luxusweinen Kognak zu.

Eine Relation zwischen der D. und dem Gehalt an Zucker existiert bei Süfsweinen nicht; wahrscheinlich wird das ursprüngliche Verhältnis durch den Zusatz des spez. leichteren A. getrübt. Für die aräometrische Prüfung ist die Beseitigung des A. daher erforderlich, was durch Abdampfen der Fl. u. Auffüllen auf das ursprüngliche Vol. bewirkt wird. D. bestimmt man alsdann durch das Glucosimeter von GUYOT oder die SALLERON'sche Mostwage. Will man mit gröfserer Genauigkeit arbeiten und dabei den Gehalt an A. erfahren, so mifst man 250 ccm Wein ab und destilliert 200 ccm Fl. über. Dann füllt man das Dest. mit dest. W. auf 250 ccm u. bestimmt darin den A. auf densimetrische Weise. Der Rückstand, auf 250 ccm gebracht, wird zur Bestimmung von D. mittels des Glucosimeters oder der Mostwage benutzt. Vf. fand nach diesem Verf.:

	D. des Weines bei 15° am Glykosimeter	A.-Gehalt	Flüssigkeitsgrad (D. Fl.)	Zuckerprozente, berechnet (D. Fl. × 19)	Zuckerprozente, direkt bestimmt.
Bei Malaga .	9,80	13,10	13,40	254,50	250,00
„ Samos .	7,60	13,40	9,60	182,50	182,80
„ Samos .	9,00	14,00	11,20	213,00	217,50
„ Alikante	8,35	14,60	10,80	205,00	208,00
„ Muskat .	7,20	15,00	9,40	178,50	178,50
„ Muskat .	6,60	14,80	8,80	167,50	166,50

Aus dem Flüssigkeitsgrade berechnet man den Zuckergehalt des Weines durch Multiplikation mit dem Faktor 19. (J. Pharm. Chim. [6.] **1**. 590—93.) PROSK.

Franz Mallmann, *Untersuchungen 1892er und 1893er Naturmoselweine.* Vf. teilt 80 Analysen zweifelsfreier Naturmoselweine, und zwar sogenannter mittlerer Winzerweine, aus der 1892er und 1893er Ernte mit. In erster Linie wird von ihm die Aschenarmut sämtlicher Proben hervorgehoben, die er ein Charakteristikum der Moselweine nennt. Vf. fordert für diese Weine eine Herabsetzung der Norm von 10% Mineralstoffgehalt dem Extraktgehalt gegenüber. (Z. Angew. Ch. **1895**. 341 bis 345. 15/6.) HAEFCKE.

J. König, *Verhältnis von Dextrose und Lävulose im Süfswein als Beitrag zur Analyse der Süfsweine.* Für die Beurteilung der Frage, ob ein Süfswein durch natürliche Vergärung gewonnen, also „echt" ist, ist die Kenntnis des Verhältnisses von Dextrose zu Lävulose von Wichtigkeit. Während nämlich in unvergorenen Mosten im allgemeinen die Quantität beider Zucker annähernd gleich ist, überwiegt in teilweise vergorenen Mosten die Lävulose die Dextrose erheblich. Nachdem die Bestimmung des Gesamtzuckers mit FEHLING'scher Lsg. vorgenommen ist, der eine Entfernung der Farb- und Gerbstoffe mit Bleiessig und die Fällung des Bleies mit Soda voranzugehen hat, polarisiert man und berechnet nach NEUBAUER den Gehalt an Dextrose (x) nach der Formel:

$$x = \frac{Z + p}{1{,}531},$$

wenn für Dextrose $[\alpha]_D = 53{,}1°$ und für Lävulose $[\alpha]_D = -100°$ ist, und Z den Gesamtzuckergehalt, p das Drehungsvermögen des Weines im 100 mm-Rohr bedeutet. Zieht man den erhaltenen Wert vom Gesamtzucker ab, so erhält man die Lävulose. Die von BARTH empfohlene Formel:

$$x = \frac{0{,}955\ Z + p}{1{,}48}$$

ergiebt annähernd dieselben Werte.

Bei einem starken Überschufs von Lävulose kann man schliefsen, dafs der Süfswein durch direkte Vergärung eines konz. Mostes u. durch Unterbrechen der Gärung (durch Alkoholzusatz etc.) gewonnen ist; überwiegt dagegen die Dextrose, so ist eine nachträgliche Versüfsung durch Trauben- oder Trockenbeerenextrakt anzunehmen. Bei gleichem Gehalt an beiden Zuckern oder bei nur geringem Überschufs an Lävulose ist ein sicherer Schlufs nicht zu ziehen. Ebensowenig ergiebt sich aus der Feststellung des Verhältnisses von Dextrose zu Lävulose ein Anhaltspunkt dafür, ob ein Süfswein unter Zusatz von reinem Stärkezucker oder Rohrzucker zu einem Traubenmoste bereitet worden ist. (Chem.-Ztg. **19**. 999—1000. 29/5. Münster i. W.) MEYER.

F. Fuchs und **F. Schiff**, *Über eine neue Ammoniakbenzinseife.* Vff. untersuchten ein derartiges, aus England importiertes, trotz hohen Preises von Färbereien u. Wäschereien sehr geschätztes Präparat. Dasselbe, in Blechbüchsen verpackt, stellt eine gelblichbraune, stark nach Bzn. riechende Paste dar, welche sich mit Bzn. in jedem Verhältnis emulsionieren läfst. Der Benzingehalt war kein konstanter; Bzn. + W. (bestimmt durch Trocknen bei 110°) betrug 23,87%, die Asche 5,95% (davon 2,12% KOH u. 0,74% NaOH), NH_3 0,58%. Das Gesamtfett setzte sich zusammen aus 3,1% Unverseifbarem (hochsd. Bestandteile des Benzins), 16,9% Neutralfett (Talg), 49,7% Fettss. Von den Fettss. sind 10,6% an KOH, 6,25% an NaOH, 11,85% an NH_4OH gebunden, 21% frei vorhanden. Demnach ist die Seife dargestellt durch partielle Verseifung von Rindstalg mit KOH und NH_4OH und Aussalzen mit NaCl, wodurch ein Teil der Kaliseife in Natronseife umgesetzt worden ist. Zur Darst. dieser Seife geben Vff. nach ihrer Analyse folgende Vorschrift: 100 kg rohe Talgfettss. bei 30—50° mit 40 kg KOH-Lsg. von 15,6% gut verrührt, werden bei gleicher Temperatur mit 8—10 kg 25%ig. NH_3 versetzt und schliefslich 40 kg geschmolzener Talg eingerührt; diese Seife wird mit Bzn. gemischt als Paste verwendet. (Die Öl- u. Fettindustrie **1895**. Nr. 7. 1/6. Chem. Central-Versuchsstation. Wien; Sep. v. Vf.)
SCHMITZ-DUMONT.

J. J. Hummel u. **Walter M. Gardner**, *Über das Beizen von Wolle mit Chrom.* Teil V. (Vgl. HUMMEL u. LIECHTI **94**. II. 132.) Es zeigte sich in früheren Verss., dafs die Reduktion der Chroms. in einem mit Schwefels. u. einem Reduktionsmittel, wie A. oder Glucose, versetzten Chromatbade nicht gelang. Es ergab sich aber bei weiteren Verss., dafs der Einfluſs der verschiedenen SS. auf die Chroms. nicht der gleiche ist, da Wolle aus einem ohne Reduktionsmittel mit Salzs. oder Salpeters. versetzten Bade weit mehr Chrom teils als Chromoxyd und teils als Chroms. aufnimmt, als wenn das Bad mit Schwefels. oder Essigs. versetzt ist. Ein Gemisch von Kochsalz mit überschüssiger oder äquivalenter Schwefels. hat keinen anderen Einfluſs, als reine Schwefels., wirkt aber ganz anders als Salzs. Die Vff. glauben, dafs die Wirkung der Salzs. und der Salpeters. darauf beruht, dafs nur diese beiden SS. Additionsprodd. mit Chromtrioxyd geben, $HCrO_3Cl$ u. $HCrO_3NO_3$, während Schwefels. oder Essigs. keine ähnlichen Prodd. liefern. Diese Additionsprodd. können sich allerdings nicht in der verd. Lsg. bilden, wohl aber durch die Wechselwirkung der von der Wolle aus dem Bade ausgezogenen und in der Wolle konz. SS., der Chroms. u. der Salz-, resp. Salpeters. Es findet sodann eine Zers. der Additionsprodd. statt, wobei aus der Chlorchroms. Chlor, aus der Chromtrioxydsalpeters. aktiver Sauerstoff abgespalten wird. Durch die Einw. des substituierend oder oxydierend wirkenden Sauerstoffs wird die Wolle so modifiziert, dafs sie die Chroms. völlig aus dem Bade auszieht und teilweise zu Chromchromat oder Chromhydroxyd reduziert. Dafs Wolle, die mit Chlor, unterchloriger S. oder Chlors. behandelt worden war, aus einem Chromsäurebade mehr Chroms. auszieht, als unpräparierte Wolle, wurde durch besondere Verss. erwiesen; dagegen wird die Wolle durch Wasserstoffsuperoxyd nicht modifiziert. Durch Behandlung der Wolle mit einem Bade, das nicht mehr als 2,5—3%

Kaliumdichromat und genügende Mengen Salzs. enthält, gelingt es, das Bad völlig zu erschöpfen. Das ist praktisch sehr wichtig, weil man es nicht mehr nötig hat, den Chromsäuregehalt des Bades nach der ersten Benutzung festzustellen, und weil die Bäder so an Chroms. und Salzs. erschöpft werden können, daſs man sie ohne Schädigung abflieſsen lassen kann. Das Arbeiten wird mithin nach dem Verf. der Vff. bequemer, und der Verbrauch von Dichromat wird um $^1/_2$—$^2/_3$ verringert. Das Verf. ist hauptsächlich an loser Wolle, noch nicht an Geweben geprüft worden; die Faser wird nicht mehr in dem sauren Bade angegriffen, als in einem gewöhnlichen Dichromatbade. (J. Soc. Chem. Ind. **14**. 452—58. 31/5. Yorkshire Section. [6/5.*].)
BODLÄNDER.

G. Donald, *Ferrocyanide als Beizen für basische Anilinfarben.* Das von KAY, SCHÖN u. OSWALD in der letzten Zeit vorgeschlagene Blutlaugensalz als Beize zum Fixieren basischer Farbstoffe der Anilinreihe auf Baumwolle ist, wie CHAS. REBER 1884 mitteilte, von diesem zuerst für den gleichen Zweck verwandt worden. (J. Soc. Chem. Ind. **14**. 464. 31/5. New-York Section [1/4.*].) BODLÄNDER.

Maurice Prud'homme, *Über die Beryllbeize.* Trotz vielfacher Unterss. ist es noch strittig, ob der Beryllerde die Formel BeO (Be = 9,1) oder Be_2O_3 (Be = 13,65) zu erteilen ist. Nun haben die Hydrate der Sesquioxyde (z. B. Al_2O_3, Cr_2O_3 etc.) die Eigenschaft mit Orthodioxyketonfarbstoffen (z. B. Alizarin) auf der Faser allein keine beständigen, gesättigen Lacke zu geben, sondern nur bei Ggw. von Kalk. Die Protoxyde dagegen $Me^{II}O$ geben allein ebenso beständige Lacke, wie bei Ggw. von Kalk. Bei Ausfärben eines mit essigs. Beryllium gebeizten Stoffes mit Alizarin verhielt sich nun die Beryllerde wie ein Oxyd der letzteren Klasse. Vf. hält es daher für wahrscheinlich, daſs derselben die Formel BeO (Be = 9,1) zukomme. (Mon. scient. [4.] **9**. I. 411—12. Juni.) MUHLERT.

R. J. Flintoff, *Versuche über die Rotfärbung, die bei der Entwicklung von Anilinschwarz auf Baumwolle auftritt.* Der Vf. hat (**95**. I. 669) berichtet, daſs beim Dämpfen eines mit Anilinschwarzmischung bedruckten Baumwollgewebes auf den nicht bedrukten Stellen rote, durch Fuchsin verursachte Flecke auftraten. In der Diskussion hatte DREYFUS auf ältere Verss. von ROSENSTIEHL hingewiesen, nach welchen die Bildung des Fuchsins von der Ggw. von Spuren von S. herrührt, die nach dem Bleichen in dem Gewebe zurückgeblieben waren. Der Vf. stellte Verss. an, die darüber Auskunft geben sollten. Es zeigte sich, daſs sich Fuchsinflecken nur dann bildeten, wenn die aufgedruckte Mischung mehr Rohanilin enthielt, als dem beigemengten Oxydationsmittel entspricht. Auch in diesem Falle wurde nur dann das Auftreten der roten Flecken beobachtet, wenn die Stoffe während des Dämpfens von Flanell umhüllt waren, so daſs die Dämpfe von Anilin und Toluidinen länger auf den Stoff wirken konnten. Die Ggw. von freier S. in dem Gewebe beförderte die Bildung der roten Flecken, war aber nicht unbedingt notwendig. Die S., die zur Fuchsinbildung nötig ist, bildet sich wahrscheinlich beim Dämpfen. Beim Ausschluſs überschüssigen Rohanilins tritt auch in Ggw. von viel freier S. keine Rotfärbung ein. Daſs der Farbstoff nur fleckenweise auftritt, erklärt sich aus der mangelnden Homogenität der Atmosphäre im Dampfraum und aus der durch die Art des Aufhängens bewirkten ungleichmäſsigen Diffusion der Dämpfe. (J. Soc. Chem. Ind. **14**. 434—35. Manchester Section [3/5.*].) BODLÄNDER.

Emile Duhem, *Das Schwarz in der Baumwollfärberei.* Es fehlt bisher an einem idealen Schwarz in der Baumwollfärberei. Oxydationsschwarz (Anilinschwarz) greift stets die Faser mehr oder weniger an, den Diaminschwarzmarken fehlt der volle Ton u. die absolute Waschechtheit, den direkten Schwarz, Diamin-Jetschwarz, Oxydiaminschwarz, Columbiaschwarz fehlt die Echtheit u. auch die Seifenbeständig-

keit. Neuerdings bringt die Badische Anilin- u. Sodafabrik ein „*Echtschwarz B. S.*“ in den Handel. Dasselbe bildet eine stark alk., dünnflüssige Paste u. scheint seinem chem. Charakter nach dem Cachou de Laval nahe zu stehen. Es ist eine reduzierte Küpe, und die Baumwolle wird darin dementsprechend kalt gefärbt und nachher gut ausgequetscht und gewaschen. Das Schwarz ist sehr seifenecht, ziemlich säureecht, nicht abrufsend und nicht ins Weifse gehend. Salze oder SS. dem Bade zugesetzt, ziehen die Farbe ins Braune. Durch Chlorieren erhält man ein schönes Havannahgranat. Bei Anwendung verdünnter Bäder erhält man mit dem Farbstoff ein schönes Stahlgrau. Wie Cachou de Laval kann das Schwarz auch als Beize für basische Farbstoffe dienen. Besser noch wird es zusammen mit direkten Farbstoffen, wie Chrysamin, Congo etc., angewandt. (Mon. scient. [4.] **9**. I. 413—14. Juni.) MUHLERT.

Max Philip, *Über die Erzeugung und Umwandlung von Azofarbstoffen auf der Faser.* Vf. schildert die verschiedenen Wege, die man einschlug, um die Azofarben auch für die Baumwollfärberei nutzbar zu machen, und entwirft in einer übersichtlichen Skizze ein anschauliches Bild von den Erfolgen, welche man mit den Fibrazofarben, den Diazotierfarben u. den Ingrain- oder Primulinfarben nach dieser Richtung erzielt hat. Die wichtigeren Farben dieser drei Klassen u. ihre Anwendung erfahren eine genauere Beschreibung. (Z. Angew. Ch. **1895**. 345—49. 15/6.) HAEFCKE.

J. J. Hummel u. **A. G. Perkin**, *Die färbenden Eigenschaften einiger indischer Farbstoffe. Teil II.* (Vgl. **94**. I. 1130.) Es wird das Verhalten indischer gelber Farbstoffe gegen gebeizte und ungebeizte Wolle, Baumwolle oder Seide beschrieben. Die Resultate der chemischen Unterss. einiger dieser Farbstoffe sind schon veröffentlicht oder werden an anderer Stelle veröffentlicht werden. Die untersuchten Farbstoffe stammen von Artocarpus integrifolia, Datisca cannabina, Sophora japonica, Delphinium zalil, Myrica nagi, Butea frondosa, Mallotus philippinensis, Toddalia aculeata und Evodia meliaefolia. (J. Soc. Chem. Ind. **14**. 458—61. 31/5. Yorkshire Section [6/5.*].) BODLÄNDER.

A. Foelsing, *Die elektrolytische Gewinnung von natürlichen Farbstoffen. II.* (Forts. von **95**. I. 1127.) Das durch elektrolytische Oxydation der Blauholzauszüge aus Hämatoxylin entstandene *Hämateïn* findet in Form hämateïnreicher Extrakte hauptsächlich zur Färbung von Baumwolle, Seide u. Wolle Verwendung. Es werden Vorschriften hierfür mitgeteilt. Die Darst. des *Brasileïns* aus dem im Rotholz enthaltenen Brasilin auf elektrolytischem Wege hat nur geringes praktisches Interesse. Wichtiger wird die *Herstellung des elektrolytisch geklärten Quebrachoextraktes und des Quebrachobrauns* werden. Das Quebracheïn ist der mit Alaun, Eisen- oder Chromsalzen lackbildende Farbstoff, der aus dem im frischen Holze enthaltenen Quebrachin durch Fermentation, resp. Oxydation entsteht. Von Wichtigkeit ist die Entfernung eines harzartigen Körpers aus der Brühe, der beim Abkühlen zuerst ausfällt. Nach der Entfernung desselben wird elektrolysiert, wobei sich sämtliches Quebracheïn an der Anode als dunkelrotbrauner Schlamm niederschlägt; derselbe wird durch Filterpressen von der Brühe getrennt, getrocknet u. pulverisiert. Das Quebracheïn liefert ein wertvolleres und billigeres Braun als das Catechu und wird in der Färberei und Druckerei von Baumwolle und Wolle Verwendung finden. Man kann aus dem technischen Quebracheïn reines Quebracheïn durch Krystallisation aus Ä. in weifsen Nadeln vom F. 152° erhalten, die sich an der Luft rasch bräunen. Die vom Prod. der Elektrolyse abgepreſste Brühe dient zur Darst. von entfärbtem, geklärtem Quebrachoextrakt. (Elektrochem. Ztschr. **2**. 59—62. Juni.) BODLÄNDER.

R. Ed. Liesegang, *Untersuchungen über das metallische Silber.* Vf. untersucht die Einw. verschiedener photographischer Entwickler auf Silbernitratlsg. und findet: Gieſst man Silbernitratlsg. zu einer Lsg. von Pyrogallol in Soda, so scheidet sich

schwarzes, körniges Silber ab, welches sich in Salpeters. mit gelber Farbe löst (A
wendet man dagegen eine alkoh. Lsg. von Pyrogallol ohne Soda an, so setzt
pulveriges, helles, in Salpetersäure wasserklar lösliches Silber ab (B). Trotzdem
Vf. selbst zugiebt, daſs A mit organischer Substanz verunreinigt ist, spricht er
von zwei verschiedenen „Modifikationen" des Silbers, und zwar deshalb, weil
parat A auf Quecksilberchloridlsg. unter Bildung von Chlorsilber und Quecksil
chlorid reduzierend wirkt, sich also so verhält wie bei der Negativverstärkung mit
Quecksilberchlorid und Ammoniak, während bei Anwendung von B die Reduktion
bis zum metallischen Quecksilber fortschreitet, was offenbar auch darin begründet
sein kann, daſs in A nicht reines Silber, sondern ein Gemisch von Silber mit einer
Verbindung von Silber mit Pyrogallol oder eines Oxydationsprod. desselben vorliegt
(d. Ref.), eine Vermutung, welche Vf. im Hinblick auf die intensiv schwarze Färbung
zurückweist. (?)

Schwefligsaures Eisenoxydul scheidet aus Silbernitratlsg. einen weiſsen Niederschlag
(Silbersulfit) ab, welcher schnell grau wird und metallisches Silber, dem Präparat A
ähnlich, absetzt. Sehr schönes weiſses, aus klaren verfilzten Nadeln bestehendes Silber
erhält man aus Silbernitrat und Hydrochinon (C) oder Metol (D) (Methylamidokresol-
sulfat). Setzt man dagegen Soda hinzu, so fällt ein dem Präparat A entsprechendes
schwarzes Prod. Daſs auch nicht alk. Entwickler die schwarze „Modifikation" aus
Silbernitrat fällen, zeigt sich beim Zusatz von Gallussäure oder o-Amidophenol (E). (Phot.
Arch. **1895**. 177—81. 16/6.) Meyer.

Karl Otto Weber, *Über die Vulkanisierung des Kautschuks*. Der Vf. hat
früher gezeigt, daſs bei der Vulkanisierung des Kautschuks mit Schwefelchlorür, S_2Cl_2,
bei Ggw. von genügend viel Schwefelchlorür sich das Additionsprod. $C_{10}H_{16}S_2Cl_2$ bildet.
Der Vf. untersuchte die *Einw. des Schwefelbromürs und des Schwefeljodürs auf Kautschuk*.
Durch Behandlung von Schwefel mit einem Überschuſs von Brom u. Entfernung dieses
Überschusses in einem CO_2-Strom bei einer 80° nicht überschreitenden Temperatur
gelang es, Schwefelbromür von der der Formel S_2Br_2 genau entsprechenden Zus. zu
bereiten. Bei dem K. 190—200° dieser Verb. wird dieselbe völlig zersetzt. Daſs der
Körper ein einheitlicher Stoff ist, wird durch sein Verhalten gegen Kautschuk bestätigt. Als die Lsg. von reinem Kautschuk in Bzl. mit dem Schwefelbromür behandelt wurde, entstand eine gelatinöse M., die wie früher das entsprechende Schwefelchlorüradditionsprodukt behandelt wurde. Dabei spalteten sich aber beträchtliche Mengen Bromwasserstoff ab, und es wurde schlieſslich ein Prod. erhalten, dessen Zus. die eines Stoffes ist, der aus dem Körper $C_{10}H_{16}S_2Br_2$ durch Abspaltung von $^3/_4$ des Broms in Form von Bromwasserstoff hätte entstehen müssen. Daſs in der That primär diese Verb. sich gebildet hat, geht auch daraus hervor, daſs bei Behandlung des Prod. mit Anilin auf dem Wasserbade eine Verb. entstand, deren Zus. genau der Formel $C_{10}H_{14}S_2$ entsprach. Wendet man eine weit geringere Menge Schwefelbromür an, als der Formel $C_{10}H_{16}S_2Br_2$ entspricht, so erhält man ein Prod., welches auf jedes Atom Schwefel ein Atom Brom enthält, woraus hervorgeht, daſs bei Überschuſs von Kautschuk Schwefelbromür addiert wird, ohne daſs aus dem Additionsprod. Bromwasserstoff abgespalten wird. Eine praktische Verwendung des Schwefelbromürs zum Vulkanisieren von Kautschuk erscheint ausgeschlossen.

Bei der Einw. des durch Schmelzen gleich molekularer Mengen von Jod und Schwefel erhaltenen, in CS_2 gelösten Prodd. auf eine Lsg. von Kautschuk in CS_2 wurde, ohne daſs eine Abspaltung von Jodwasserstoff zu beobachten war, ein Prod. erhalten, welches nur etwa ein Atom Jod auf zwei Atome Schwefel enthielt. Die Ursache des geringeren Jodgehalts bei Abwesenheit von Jodwasserstoff ist vielleicht darauf zurückzuführen, daſs der aus dem primären Additionsprod. entstandene Jodwasserstoff Wasserstoff an die ungesättigte Verb. abgab und Jod frei machte, ein

Rk., die Jodwasserstoff mit vielen ungesättigten KW-stoffen und deren Derivaten liefert. Durch Behandlung des Jod und Schwefel enthaltenen Prod. mit Chinolin wird Jodwasserstoff abgespalten, aber es wird dabei eine Verb. erhalten, die weit weniger Schwefel enthält, als der Formel $C_{10}H_{14}S_2$ entspricht. Es kann das Schwefeljodür nicht ebenso auf den Kautschuk wirken, wie Schwefelchlorür und Schwefelbromür, weil es in der Lsg. und als Dampf gröfstenteils in seine Komponenten dissociiert ist. Die Leichtigkeit, mit welcher Jod aus dem Schwefeljodür abgespalten wird, könnte aber dennoch von Bedeutung für das Vulkanisieren des Kautschuks werden.

Bei der Einw. von Schwefelchlorür auf Kautschuk wirkt schliefslich nur der Schwefel vulkanisierend, und das Chlor dient nur dazu, den Schwefel schon bei niedriger Temperatur in das Molekül des Kautschuks einzuführen. Darin, dafs das Chlor später zusammen mit Wasserstoff, der aus dem Kautschukmolekül stammt, austritt, liegt ein Nachteil des Vulkanisierens in der Kälte, weil das Molekül des Kautschuks hierdurch wesentlich verändert wird. Andererseits reagiert bei dem warmen Vulkanisierprozefs nur Schwefel auf Kautschuk, ohne dafs die ungünstige Nebenwirkung der Entziehung von Wasserstoff durch das Chlor eintritt; dagegen ist die zur Überwindung der Inaktivität der Schwefelmoleküle nötige hohe Temperatur störend, weil hierdurch der Kautschuk auf physikalischem Wege verschlechtert wird. Es wäre denkbar, dafs aus dem Schwefeljodür Schwefel in aktiver Form bei einer niedrigeren Temperatur oder bei kürzerer Erwärmung abgespalten wird, wobei Jod, ohne Wasserstoff zu entziehen, entweicht, während auch der physikalische Nachteil der zu starken oder zu langen Erwärmung umgangen wird. In der That gelang die Vulkanisierung auf trockenem Wege in kürzerer Zeit bei Einw. eines Gemisches von Schwefel mit wenig Jod auf den Kautschuk als bei Anwendung von Schwefel allein. Die geringe Menge Jod dient als Schwefelüberträger, indem Schwefeljodür entsteht, welches sich mit dem Kautschuk addiert; das Jod wird abgespalten, nimmt neuen Schwefel auf, führt diesen in den Kautschuk ein etc. Das durch zweistündige Einw. von Schwefel und Jod bei 115° erhaltene Prod. war völlig vulkanisiert u. elastischer und fester, als das durch dreistündige Einw. von reinem Schwefel auf Kautschuk erhaltene Prod. Es ist möglich, dafs das von FAWSITT für die Vulkanisierung von Kautschuk vorgeschlagene Gemisch von Antimonjodür, Schwefel und Anilin seine Wirkung dem aus dem Antimonjodür unter Bildung der Verb. SbSJ abgespaltenen Jod verdankt. (J. Soc. Chem. Ind. **14**. 436—43. 31/5. Manchester Section [3/5.*].)

BODLÄNDER.

Patente.

A. Shearer und **R. R. Clapp**, Forest Gate, *Verbesserungen in der Darstellung von Phosphor.* Ein Gemisch von Aluminiumphosphat, Chlornatrium und Kohle wird in einem Strome von Chlorwasserstoffgas in einer Retorte erhitzt. Hierbei erfolgt zunächst die Rk.:

$$Al_2O_3.P_2O_5 + 4NaCl + 6HCl + 3C = Al_2Cl_6.4NaCl + 6H + 3CO + P_2O_5.$$

Bei Weifsglut reagiert dann Phosphorpentoxyd mit Kohle unter Entwickelung von CO und Phosphor. Letztere Rk. erfordert eine etwa 30stündige Erhitzung. (EP. 7636. 17/4. 94.; J. Soc. Chem. Ind. **14**. 386. 30/4.) BODL.

J. S. Mac Arthur, Pollokshields N. B., *Verbesserungen im Fällen von Edelmetallen aus Cyanidlösungen.* Enthält die Lsg. aufser Gold und Silber kein anderes Metall, so fällt man am besten mit einem Gemisch aus Zink und reinem Bleischrot, wobei sich die Metalle auf dem Zink und dem Blei absetzen. Ist Kupfer in der Lsg.,

so wendet man Zink an, das durch kurzes Eintauchen in Bleiacetatlsg. einen schwammigen Überzug von Blei erhalten hat. Hierbei wird die Bildung einer zusammenhängenden Schicht Kupfer auf dem Zink, welche dessen reduzierende Wirkung verhindert, vermieden. Quecksilber wird vor dem Zusatz des Zinks durch Bleischrot aus der Lsg. entfernt, wobei auch etwas Silber fällt. (EP. 8184. 25/4. 94.; J. Soc. Chem. Ind. **14**. 369. 30/4.) BODL.

R. Matthews, London, *Verbesserungen in der Darstellung von Bleiweiſs.* Man mischt 14 Pfd. Essigs., D. 1,038, 14 Pfd. Glycerin, D. 1,24, 104 Pfd. W. u. 50 Pfd. Bleioxyd und erhält durch einstündiges Rühren eine Lsg., die man absetzen läſst, klar abzieht und mit CO_2 behandelt. Nach Ausfällung des Bleiweiſs läſst man es absetzen, zieht die Fl. ab und löst in ihr eine neue Menge Bleioxyd. Das Bleiweiſs wird abgepreſst und nacheinander mit W., verd. Ammoniumcarbonatlsg und W. gewaschen, abgepreſst und wie gewöhnlich getrocknet. (EP. 7129. 10/4. 94.; J. Soc. Chem. Ind. **14**. 495. 31/5.) BODL.

C. F. Cross und **E. J. Bevan**, London, *Fabrikation von Celluloseacetat.* Wasserfreie Cellulose irgend einer Form wird mit einer konz. Lsg. von 2 Äquivalenten Zinkacetat gemischt und damit bei 110° getrocknet. Das hierbei entstandene Trockenprod. wird fein gepulvert und sorgfältig mit allmählich zugefügtem Acetylchlorid gemischt, wovon für jedes Äquivalent Zinksulfat 2 Äquivalente angewandt werden. Man rührt während der Beimengung des Acetylchlorids und verhindert, daſs die Temperatur über 30° steigt. Man wäscht nach beendeter Rk. die Zinksalze mit W. aus, preſst das Prod. ab, trocknet es, l. es in Chlf., preſst die Lsg. des Celluloseacetats von der unveränderten Cellulose ab und erhält das Acetat nach Verdampfung des Chlf. in Form durchsichtiger Häute oder Platten. Das Celluloseacetat soll für manche Zwecke als Ersatz des Kollodiums dienen. (EP. 9676. 17/5. 94.; J. Soc. Chem. Ind. **14**. 496. 31/5.) BODL.

J. Altschul, Manchester, *Verbesserungen in der Darstellung und Anwendung einer neuen Diazoverbindung zum Färben und Drucken.* Das (**95**. I. 941) beschriebene ‚Nitranilin S" $C_6H_4.NO_2.N_2ONa$ ist eine bei 230° heftig explodierende Verb. Durch Beimischung anorganischer Salze, wie Kochsalz, Natrium- oder Magnesiumsulfat kann man die Explosibilität der Verb. wesentlich abschwächen, ohne die übrigen Eigenschaften der Verb. zu ändern. Um Nitranilin S in p-Nitrodiazobenzollsg. für die Darst. von p-Nitranilinrot zu verwandeln, l. man es in einer Mineralsäure und stumpft dieselbe durch Natriumacetat ab. Zur Herstellung der von Mineralsäure freien Lsg. in Essigs. werden Vorschriften gegeben. (EP. 4870. 8/3. 94.; J. Soc. Chem. Ind. **14**. 477. 31/5.) BODL.

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Diphenylnaphtylmethan-Farbstoffsulfosäuren.* Die Oxydation der nach dem Hauptpatent aus Hydrol und α-Naphtylamin-o-monosulfos. entstehenden Leukosulfos. läſst sich noch besser ausführen, wenn man die Leukosulfos. vor der Oxydation mit sulfierenden Mitteln, wie rauchende Schwefelsäure oder ähnlich wirkende Reagenzien, behandelt. In diesem Falle begünstigt der Eintritt weiterer Sulfogruppen die Oxydation in der Weise, daſs fast theoretische Ausbeute erreicht wird, und als Endprod. ein Farbstoff von rein blauer Nüance entsteht, der vor dem nicht sulfierten noch den Vorzug gröſserer Löslichkeit besitzt. (Patentbl. **16**. 322. DRP. 80 510. 12/10. 92. — Zus.-Pat. zu 76 073. 31/7. 92.; vergl. C. **94**. II. 576.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Farbstoffen der Rosanilingruppe.* Das im Hauptpatent beschriebene Verfahren läſst sich mit Vorteil auch auf die Kondensationsprod. aus den alkylierten Diamidobenzhydrolen und p-Methoxy- oder p-Äthoxyphenyl-α-naphtylamin ausdehnen, welche letztere Komponenten durch Erhitzen von α-Naphtylamin mit salzsaurem p-Anisidin, bezw. p-Phenetidin dargestellt werden. Das p-Methoxyphenyl-α-naphtylamin bildet farblose Blättchen vom F. 110°. Das p-Äthoxyphenyl-α-naphtylamin krystallisiert in glänzenden Prismen, welche bei 89° schmelzen. Die Farbstoffe aus Tetramethyl-, bezw.

Tetraäthyldiamidobenzhydrol und p-Methoxy-phenyl-α-naphtylamin, bezw. p-Äthoxy-phenyl-α-naphtylamin sind braune Pulver, welche sich in heifsem W. leicht mit grünlich blauer Farbe lösen und grünlich blaue Färbungen liefern. (Patentbl. **16**. 336. DRP. 80 669. 16/3. 93. — II. Zus.-Pat. zu 66 712. 14/10. 91.; vergl. C. **93**. I. 1080 u. I. Zus.-Pat. zu 67 232 vergl. C. **93**. I. 1080).

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von blauen beizenfärbenden Oxazinfarbstoffen.* An Stelle der im Hauptpatente benutzten Nitrosoverbb. kann man auch die aus ihnen durch Reduktion erhältlichen Amidoverbb. zur Darst. der Farbstoffe verwenden. In diesem Falle bedarf es der Zufügung eines Oxydationsmittels. Als besonders vorteilhaft hat sich hierzu der Luftsauerstoff bei Gegenwart von Alkali erwiesen; doch können auch andere Oxydationsmittel verwendet werden. (Patentbl. **16**. 336. DRP. 80 744. 27/2. 94. — Zus.-Pat. zu 77 120. 31/3. 93.; vergl. C. **94**. II. 936.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld, *Darstellung von Azinfarbstoffen aus phenylierten α_1-β_2-Naphtylendiaminen.* Analoge violette bis blaue Farbstoffe, wie sie in den Patentschriften Nr. 78 497 und Nr. 79 189 beschrieben wurden, entstehen auch, wenn man an Stelle der daselbst angewendeten zweifach substituierten α_1-β_2-Naphtylendiaminmonosulfos. diejenigen isomeren SS. verwendet, die beim Erhitzen von α_1-Naphtylamin-β_2-β_3-disulfos. oder α_1-Naphtylamin-β_2-β_4-disulfos. mit primären aromatischen Aminen und deren Salzen auf 150—170° entstehen. Die Überführung dieser Sulfoss. in Farbstoffe geschieht genau nach den Verff. des Hauptpatentes und des ersten Zusatzpatentes. Diese SS. werden entweder mit p-Nitrosoverbb. sekundärer oder tertiärer aromatischer Amine oder mit den Azoderivaten primärer, sekundärer oder tertiärer aromatischer Amine bei Gegenwart eines geeigneten Lgs.-, bezw. Verdünnungsmittels, wie Essigs., A. etc., erwärmt. Bei Verwendung von Nitroso- oder Azoverbb., die keine Sulfogruppen enthalten, gelangt man zu swl. Farbstoffen, die zweckmäfsig durch Behandeln mit sulfierenden Agenzien in leichter lösliche Form übergeführt werden. (Patentbl. **16**. DRP. 80 778. 8/6. 93. — II. Zus.-Pat. zu 78 497. 15/4. 93.; vergl. C. **95**. I. 520 und Zus.-Pat. zu 79 189; vergl. C. **95**. I. 912.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Disazofarbstoffen für Wolle.* Durch Vereinigung der beiden diazotierten Amidogruppen des α_1-α_2-Naphtylendiamins mit zwei Komponenten, deren jede mit auxochromen Gruppen (NH_2, OH etc.) ausgestattet ist, erhält man Disazofarbstoffe, welche den analogen Farbstoffderivaten des α_1-α_2-Naphtylendiamins, wie sie z. B. nach Patent Nr. 39 029 erhalten werden, durch ihre Ausgiebigkeit und Klarheit bedeutend überlegen sind. Da die Tetrazoverb. des α_1-α_2-Naphtylendiamins wegen ihrer Zersetzlichkeit technisch schwer zu handhaben ist, geht man zur Darst. der Disazofarbstoffe am besten von den nach den Patenten Nr. 67 426 und Nr. 68 022 erhaltenen Monoazofarbstoffen aus, indem man diese diazotiert und mit vom Naphtalin derivierenden Komponenten, welche mit auxochromen Gruppen ausgestattet sind, kombiniert. (Patentbl. **16**. 321. DRP. 79 952. 17/7. 91.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung roter basischer Azinfarbstoffe.* Wenn man in dem Verf. der Patentschrift Nr. 69 188 das Nitrosodimethylanilin durch Nitrosomonomethyl-o-toluidin oder Nitrosomonoäthyl-o-toluidin ersetzt, so entstehen basische Farbstoffe von viel röterer Nuance, als sie die im Hauptpatent beschriebenen Farbstoffe besitzen. Sie zeigen den Farbenton des Safranins und übertreffen dieses an Seife- und Sodaechtheit. In konz. Schwefels. lösen sie sich mit grüner Farbe, die beim Verdünnen mit W. nach blau und rot umschlägt. Aus der wss. Lsg. des salzsauren Salzes wird die Basis mit Soda nicht gefällt. (Patentbl. **16**. 337. DRP. 80 758. 6/9. 94. — Zus.-Pat. zu 69 188. 15/8. 91; vergl. C. **93**. II. 780.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung saurer Farbstoffe der Rhodaminreihe.* In analoger Weise, wie dies im Hauptpatente für das Kondensationsprod. aus Fluoresceïnchlorid und o-Toluidin angegeben ist, wird

auch aus den Kondensationsprodukten von Fluoresceïnchlorid u. p-Toluidin, Fluoresceïnchlorid und Anilin, Fluoresceïnchlorid und p-Phenetidin, sowie von Dichlorfluoresceïnchlorid und p-Phenetidin durch Behandlung mit Halogenalkyl, z. B. Bromäthyl, unter Zusatz von Alkali und nachfolgende Sulfurierung eine Reihe neuer saurer Rhodaminfarbstoffe hergestellt. Dieselben unterscheiden sich von den aus den Ausgangsprodd. durch Sulfurierung zu erhaltenden Farbstoffen durch ihre rötere Nuance. Zur Sulfurierung dieser äthylierten Prodd. ist auch hier, wie bei dem o-Toluidinderivate, längere Einwirkung der Sulfurierungsmittel, bezw. höhere Temperatur erforderlich, als bei den nicht äthylierten Ausgangsprodd. (Patentbl. **16**. 337. DRP. 80 777. 29/10. 92. — Zus.-Pat. zu 79 856. 26/8. 92.; vgl. C. **95**. I. 1016.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Azofarbstoffen aus α_1-α_4-Dioxynaphtalin-β_2-β_3-disulfosäure.* An Stelle der im Hauptpatent genannten Diazoverbb. werden die Diazo-, bezw. Tetrazoverbb. nachbenannter Basen mit der genannten S. kombiniert: p-Nitro-o-anisidin, m-Nitro-p-phenetidin, p-Nitro-o-phenetidin, Diphenylin, Diamidodinaphtyltetrazodiphenylmethan (Patent Nr. 67 649), p-Amidobenzolazoamido-α-naphtalin, erhalten durch Einwirkung von diazotiertem p-Nitranilin auf α-Naphtylamin und darauf folgende Reduktion der Nitrogruppe mit Schwefelalkali. Das Verf. zur Herstellung dieser Farbstoffe ist demjenigen des Hauptpatents vollständig gleich, ebenso sind die Eigenschaften der neuen Farbstoffe dieselben wie diejenigen der Farbstoffe des Hauptpatents. (Patentbl. **16**. 402. DRP. 80 851. 17/3. 92. — IV. Zus.-Pat. zu 69 095. 14/5. 90.; vgl. C. **93**. II. 780 u. III. Zus.-Pat. zu 79 471; vgl. C. **95**. I. 1016.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung eines gelben basischen Farbstoffes der Akridinreihe.* Man erhält stets den Farbstoff der Patentschrift Nr. 65 985, wenn man in dem dort beschriebenen Verfahren das m-Nitranilin durch irgend ein Metasubstitutionsprod. des Nitrobenzols oder des p-Nitrotoluols mit elektronegativem Radikal (Halogen, Nitro- oder Sulfogruppe) ersetzt. (Patentbl. **16**. 429. DRP. 81 048. 28/9. 94. — V. Zus.-Pat. zu 65 985. 2/4. 92; vgl. C. **93**. I. 872 u. IV. Zus.-Pat. zu 79 877; vgl. C. **95**. I. 1016.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Farbstoffen aus Fluoresceïnchlorid.* Bei der Darstellung von Farbstoffen durch Kondensation von Fluoresceïnchloriden mit Aminen (vgl. Patentschriften Nr. 48 367, 49 057, 53 300, 63 844) lassen sich statt der freien Basen auch deren Salze, am besten die Chlorhydrate, mit den Fluoresceïnchloriden zu Farbstoffen verschmelzen. (Pbl. **16**. 429. DRP. 81 056. 4/12. 94. — IV. Zus.-Pat. zu 48 367. 3/7. 88.; vgl. C. **90**. I. 403. 304 u. III. Zus.-Pat. zu 63 844; vgl. C. **92**. II. 1085.)

J. R. Geigy & Co., Basel, *Darstellung grüner bis blauer Farbstoffsulfosäuren der Diphenylnaphtyl- und Triphenylmethanreihe.* In den durch Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Sulfoss. primärer aromatischer Amine erhaltenen Verbb. wird die Amidogruppe vermittels der Griess'schen Rk. durch Wasserstoff ersetzt, und die so erhaltenen Leukosulfoss. werden durch Oxydation in wasserlösliche Wollfarbstoffe übergeführt. Bei Anwendung von α_1-Naphtylamin-β_1-sulfos. erhält man einen grünen, mit Metanils. oder o-Toluidin-p-sulfos. blaue Farbstoffe. (Patentbl. **16**. DRP. 80 982. 8/6. 94.)

Gesellschaft für Chemische Industrie, Basel, *Darstellung von schwarzen Polyazofarbstoffen aus Dioxynaphtoëmonosulfosäure.* An Stelle der Tetrazoderivate des Benzidins, Tolidins etc. in dem Verf. des Hauptpatents werden die Zwischenprodd., welche bei der Kombination dieser Tetrazoverbb. mit 1 Mol. α-Naphtylamin und Weiterdiazotierung nach dem durch Nr. 39 096 geschützten Verf. erhalten werden, mit 2 Mol. der Dioxynaphtoësulfos. oder mit 1 Mol. Dioxynaphtoësulfos. und einem zweiten Molekül eines beliebigen anderen Komponenten in Rk. gebracht. Die dergestalt erhaltenen Farbstoffe besitzen Charakter und Echtheit der Farbstoffe des Hauptpatents, zeigen eine noch gröfsere Waschechtheit, sind jedoch weniger ll. (Patentbl. **16**. 402. DRP. 80 912. 24/2. 94. — Zus.-Pat. zu 75 258. 19/3. 92.; vergl. C. **94**. II. 639.)

A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. M., *Darstellung rothblauer basischer Farbstoffe aus m-Amido-p-kresol.* Werden statt der im Zusatzpatente Nr. 75 234 verwendeten Azofarbstoffe aus Dimethyl-m-amido-p-kresol Azofarbstoffe aus m-Amidokresol ($CH_3 : NH_2 : OH = 1 : 2 : 4$) mit Diaminen der Benzolreihe, namentlich m-Amidoäthyl-o-toluidin, m-Amidodimethyl-p-toluidin, Benzyl-m-amidodimethyl-p-toluidin, Tetramethyl-m-phenylendiamin kondensiert, so erhält man bei sonst analogem Verf. Farbstoffe, welche sich durch eine rötere Nuance von den früher dargestellten unterscheiden. (Patentbl. **16**. 336. DRP. 80 737. 22/6. 93. — III. Zus.-Pat. zu 74 918. 25/3. 92.; vgl. C. **94**. II. 339 u. II. Zus.-Pat. zu 75 243; vgl. C. **94**. 640.)

W. B. Priest, London, *Herstellung einer weifsen Deckfarbe.* Eine gut deckende weifse Mineralfarbe erhält man durch das Zusammenmischen von Bleihydrat und Bariumsulfat (Schwerspat) unter annähernder Innehaltung des Mengenverhältnisses, in welchem sich Bleihydrat im Bleiweifs mit Bleicarbonat verbunden findet, also etwa 1 Äquivalent Bleihydrat auf 2 Äquivalente Bariumsulfat. Zur Herstellung der Farbe kann man fertiges Bleihydrat mit Schwerspatmehl mischen oder das Bleihydrat in Gegenwart des Schwerspathmehles durch Fällung einer Bleisalzlsg. darstellen. Die Farbe wird um so besser, je mehr sich die Mischung dem angegebenen Verhältnis nähert. (Patentbl. **16**. 429. DRP. 81 038. 21/2. 94.)

J. V. Walton, Bollihope Lead Works bei Darlington, Grafschaft Durham, *Bleiweifskammer.* Um ein leichtes Füllen und Leeren der Bleiweifsgruben oder Kammern zu erreichen, sowie die Regulierung des Luftzuges und der Temperatur desselben bewerkstelligen zu können, sind in verschiedenen Etagen der Kammer horizontale Trägerreihen angebracht, welche gleichzeitig die Laufschienen eines Wagens und die Unterstützung für die die Bleitöpfe aufnehmenden Roste bilden. Auf die Träger werden Bretter aufgelegt, welche die Lohbeete tragen. Die Kammer wird dadurch in einzelne Etagen geteilt, durch welche die Luft mittels in den Wandungen angeordneter Kanäle zickzackförmig hindurchgeführt werden kann. Die erwähnten Roste werden in die Kammer hinein und aus derselben hinaus auf Wagen befördert, welche mit Stellvorrichtungen versehen sind, um die Roste auf die Träger ablegen oder von denselben aufnehmen zu können. (Patentbl. **16**. 321. DRP. 80 389. 2/11. 93.)

R. Alberti, Magdeburg, *Herstellung weifser Deckfarbe.* Gemahlener Zinkvitriol wird mit der äquivalenten Menge kohlensaurem Kalk (Kreide) oder kohlensaurem Baryt (Witherit) innigst gemischt und dieses Gemisch in geeigneten Öfen mehrere Stunden einer mäfsigen Glühhitze ausgesetzt. Die gesamte Masse schm. zunächst in dem Krystallw., wodurch eine aufserordentlich feine Verteilung und Mischung der Körper stattfindet. Bei stärkerer Erwärmung bläht sich die Masse unter Verflüchtung des Krystallw. auf und zersetzt sich bei fortgesetztem mäfsigen Glühen unter gleichzeitigem Fortgang der Kohlens. allmählich zu Zinkoxyd und schwefelsaurem Kalk, bezw. schwefelsaurem Baryt. Die durch Glühen erhaltene Masse wird nach dem Erkalten gemahlen. Die so erhaltenen Farben eignen sich als Ersatz für Blei- und Zinkfarben, Lithopone und Sulfopone. (Patentbl. **16**. 337. DRP. 80 751. 6/7. 94.)

J. B. Tibbits, Hoosac, Staat New-York, V. St. A., *Darstellung von gefärbtem Bleiweifs.* Läfst man gemäfs der Patentschrift Nr. 54 542 zwischen Elektroden aus Blei, die in ein Bad aus wss. Alkalisalzlsg. getaucht sind, einen elektrischen Strom hindurchgehen, während in das Bad gasförmige Kohlens. eingeleitet wird, so entsteht weifses basisches Bleicarbonat. Um dieses zu färben, setzt man dem Bade eine Lsg. eines geeigneten Farbstoffs (z. B. Teerfarbenstoff) zu. Dieser wird von dem niederfallenden basischen Bleicarbonat aufgenommen u. erteilt dem letzteren die gewünschte Färbung, indem eine Art Lack gebildet wird. Man kann eine Färbung des basischen Bleicarbonats auch dadurch erzielen, dafs man das Blei der Elektroden mit einem anderen Metall legiert oder die Elektroden aus Stäben eines Metalls oder einer Legierung herstellt, auf welche Blei in der Weise gegossen ist, dafs ein Teil der Oberfläche der Stäbe frei bleibt. Die Zahl der auf diese Weise herzustellenden Nuancen, welche den bei der Elektrolyse gebildeten kohlensauren Salzen der mit dem Blei legierten oder das Blei tragenden Metalle ihre Entstehung verdanken, ist natürlich eine beschränkte. Endlich kann man beide Verfahrungsweisen kombinieren, d. h.

dem Bade bei dem letzterwähnten Verfahren Farbstofflsgg. zusetzen. (Patentbl. 337. DRP. 80779. 22/2. 94.)

A. J. Smith, Kingston on Thames, Surrey, England, *Darstellung von Bleiw* Bleispäne werden zunächst mit einer Schicht basischer Bleimilch, die durch Z schwacher Essigs. zu trockenem Bleiweifs gewonnen wird, überzogen und sodann Einw. von sauren, mit Wasserdampf und Luft gemischten Dämpfen ausgesetzt, w behufs Erneuerung oder Vervollständigung des Überzuges in passenden Zeitabstä basische Bleimilch auf die Bleiteile aufgespritzt wird. (Patentbl. **16**. 402. DR 80903. 7/9. 92.)

W. H. Hyatt, Herne Hill, Grafschaft Surrey, England, *Darstellung einer deckenden Bleisulfat-Anstrichfarbe.* Man mischt Bleisulfat mit Borax und setzt Öl oder eine andere Anreibeflüssigkeit zu. Durch Zusatz von Borax zum Bleisulf und Öl erhält man, wie es bereits für Bleiweifs, Zinkweifs u. dgl. aus der englisch Patentschrift Nr. 376/1861 bekannt ist, eine Farbe von grofser Dichte, Undurch sichtigkeit und Deckkraft, welche alle Vorteile von Bleiweifsfarbe aufweist, au dem aber noch die Vorteile bietet, dafs weder Borax noch Bleisulfat giftig sind, d beide Stoffe weder beim Gebrauch, noch bei der Fabrikation schädlich sind, den a angenehmen Geruch von Bleiweifs nicht zeigen und in der fertigen Farbe durc Schwefelwasserstoff nicht geändert werden. (Patentbl. **16**. 403. DRP. 81008. 11/4. 9

Chemische Fabriks-Aktien-Gesellschaft, Hamburg, *Darstellung von Cya bezw. Ferrocyanalkalien aus Carbazolkalium oder -natrium.* Carbazol oder Carba enthaltende Anthracenrückstände werden mit der berechneten Menge Alkali beh Bildung von Carbazolkalium oder -natrium erhitzt. Das so erhaltene rohe Salz w in Stücke geschlagen und ohne weiteres in einem Schmelzapparat unter langsam Steigerung der Temperatur bis auf helle Rotglut erhitzt, wobei es unter Abscheid von Kohle in Cyankalium umgewandelt wird, während geringe Mengen Carbazol, Ammoniak und brennbare Gase entweichen. Noch bessere Ausbeute erhält man, wenn der Schmelze gewisse Mengen eines Flufsmittels, wie Pottasche, Soda etc., zugesetzt werden.

Die Ferrocyanverbindung wird in üblicher Weise durch Eisenzusatz dargestellt. (Patentbl. **16**. 462. DRP. 81237. 22/8. 94.)

British Cyanides Company (Limited), London, *Darstellung von Rhodanverbindungen.* Das durch Patent Nr. 72644 geschützte Verfahren zur Darstellung von Rhodanverbindungen wird nach vorliegender Erfindung in der Weise abgeändert, dafs Schwefelkohlenstoff und Ammoniak nur in Gegenwart einer Base, wie Kalk und dergl., in Form des Oxyds, Hydroxyds oder Sulfids und unter Fortfall des Oxydationsmittels zur gegenseitigen Einwirkung gebracht werden. (Patentbl. **16**. 441. DRP. 81116. 17/4. 94. — Zus.-Pat. zu 72644. 28/2. 92.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Darstellung von Brenzcatechinderivaten.* Nach den Angaben der Patentschrift Nr. 81068 erhält man durch Einwirkung von Persulfat auf Phenole und dessen Homologe mit freier Para-Stellung p-Hydroxylderivate der angewendeten Phenole. Es hat sich nun gezeigt, dafs, wenn man Phenole mit besetzter p-Stellung zur Anwendung bringt, man ausnahmslos Brenzcatechinderivate erhält. Auch hier verläuft die Rk. zunächst so, dafs esterschwefelsaure Salze entstehen, aus denen man beim Erwärmen mit S. das betreffende Brenzcatechinderivat erhält. Das Verfahren wurde bis jetzt angewendet auf:

p-Kresol zur Herstellung von Homobrenzcatechin $(CH_3)^1(OH)^3(OH)^4$, — p-Chlorphenol zur Herstellung von p-Chlorbrenzcatechin, — p-Bromphenol zur Herstellung von p-Brombrenzcatechin, — p-Nitrophenol zur Herstellung von p-Nitrobrenzcatechin $(OH)^1(OH)^2(NO_2)^4$. — p-Oxybenzoës. zur Herstellung von Protocatechus., — p-Kresotins. zur Herstellung von Brenzcatechinhomocarbons. $(CH_3)^1(COOH)^2(OH)^4(OH)^5$. (Patentbl. **16**. 480. DRP. 81298. 3/5. 94.)

Schlufs der Redaktion: den 9. Juli 1895.

Chemisches Central-Blatt.

1895 Band II. Nr. 5. 31. Juli.

Apparate.

A. Stutzer, *Revolverpipette zum Abmessen bestimmter Mengen von Flüssigkeiten.* Die Pipette dient zum schnellen und doch genauen Abmessen von Titrierfil, vom Vf. mit Erfolg benutzt zum Abmessen der titrierten H_2SO_4 bei Stickstoffbestimmungen. Das Füllen der Pipette von 25 ccm Inhalt aus der 1,75 m über derselben befindlichen Vorratsflasche dauert zwei Sekunden, das Ausfliefsen neun Sekunden. Der Zufluſs aus dem Vorratsgefäſs findet durch das unten links befindliche Glasrohr statt. Die Einstellung wird selbstthätig durch Überlaufvorrichtung bewirkt. Die Öffnung des Überlaufrohres ist nach innen gebogen, ebenso die unten rechts befindliche Ausfluſsspitze, wodurch einerseits ein genaues Einstellen gewährleistet, andererseits ein Nachtropfen der Fl. vermieden wird. Die jeweilige Stellung des Hahnes, der immer in derselben Richtung zu drehen ist, erhellt aus Fig. 12. Die Revolverpipette liefert Carl Gerhardt in Bonn. (Z. Angw. Chem. **1895**. 309. 7/6. Bonn. Landwirtsch. Versuchsstation.) Haefcke.

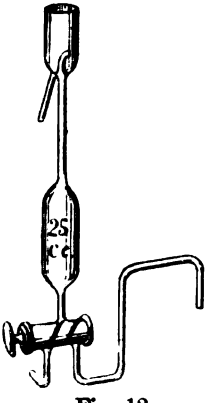


Fig. 12.

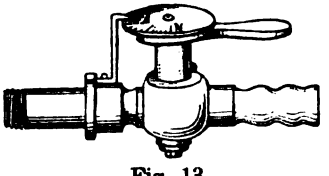


Fig. 13.

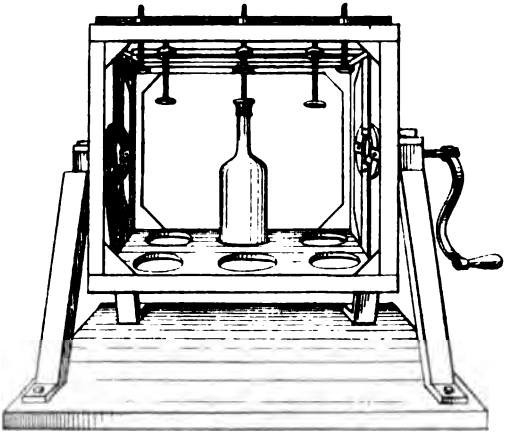


Fig. 14.

Georg Hausdorff, *Regulierhahn.* Statt des gewöhnlichen doppelseitigen Handgriffes hat der Hahn einen einseitigen Hebel. Auf dem Hahnküken ist eine Skala in Form einer Kreisteilung angebracht, die sich beim Drehen des Kükens unter

einem Zeiger bewegt. Man kann so einen Trockenschrank auf 5° genau einstellen. (Nach Ansicht des Referenten ist man trotz der an sich sehr praktischen Einrichtung noch immer abhängig von den Druckschwankungen. (Z. Angew. Ch. **1895**. 323. 7/6.)
HAEFCKE.

Th. Omeis, *Vereinfachter Wagner'scher Rotierapparat für die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure im Thomasmehle.* Die Schüttelflaschen des Rotierapparates stehen frei — d. h. nicht in Kästen — (s. Fig. 14) und werden mit Bügelschrauben festgehalten. Es können $^1/_2$ Liter- und 1 Literflaschen eingestellt werden. Der App. kann für 6—10 gleichartige Bestimmungen eingerichtet werden. Auch kann derselbe so hergestellt werden, dafs die Flaschen abwechselnd mit dem Halse nach oben und nach unten kommen, wodurch der Gang ein gleichmäfsigerer wird. (Chem.-Ztg. **19**. 1144. 19/6.) MEYER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Bartoli und **E. Stracciati**, *Neue Messungen der spezifischen Wärme des Quecksilbers zwischen 0° und 30°.* Durch sorgfältige Messungen erhalten Vff. Werte, welche den von NACCARI und von WINKELMANN gefundenen entsprechen. Nach denselben ist die wahre spezifische Wärme C_T des Quecksilbers bei den Temperaturen T bezogen auf die spezifische Wärme des W. von 15° die folgende:

T Temperatur	C_T Spezifische Wärme v. Hg	T Temperatur	C_T Spezifische Wärme v. Hg
0°	0,033 583	16°	0,033 527
1°	„ 583	17°	„ 520
2°	„ 583	18°	„ 512
3°	„ 381	19°	„ 497
4°	„ 580	20°	„ 493
5°	„ 579	21°	„ 483
6°	„ 578	22°	„ 472
7°	„ 576	23°	„ 462
8°	„ 573	24°	„ 447
9°	„ 569	25°	„ 432
10°	„ 563	26°	„ 417
11°	„ 557	27°	„ 402
12°	„ 551	28°	„ 388
13°	„ 546	29°	„ 367
14°	„ 540	30°	„ 348
15°	„ 533	31°	„ 331

(Gaz. chim. ital. **25**. I. 380—88. 4/6. [27/4.] Pavia. Physik. Univ.-Inst.) FROMM.

A. Bartoli und **E. Stracciati**, *Über die spezifische Wärme einiger Metalle (Platin, Silber, Zinn, Blei, Kupfer).* Durch eine grofse Reihe von Bestimmungen mit präzisen Apparaten ermittelten Vff. die folgenden Werte. Die spezifische Wärme zwischen 100—115° bezogen auf die spezifische Wärme des W. von 15° beträgt für:

Platin (mit Spuren von Iridium) 0,032 238.

Silber (enthaltend 0,47‰ Cu und 0,16‰ Au) 0,056 250.

Zinn (enthaltend 0,3‰ Fe und 0,08‰ Pb) 0,055 550.

Blei (enthaltend 0,3‰ Thallium und Spuren anderer Metalle) 0,030 887.

Kupfer (enthaltend 1,2‰ Sn und 1,2‰ Au) 0,093 392.

Kupfer (enthaltend 0,05‰ Sn und Spuren anderer Metalle) 0,093 045.

(Gaz. chim. ital. **25**. I. 389—93. 4/6. [27/4.] Pavia. Physik. Univ.-Inst.) FROMM.

Alfred H. Bucherer, *Über das Wesen der Elektrolyse* (**95**. I. 992). Der Umstand, daſs Atome oder Atomgruppen, welche enorme, zum Teil entgegengesetzte elektrostatische Ladungen besitzen, bei ihren nach der kinetischen Theorie der Gase angenommenen Zusammenstöſsen sich ganz ebenso verhalten, wie elektrisch neutrale Moleküle, ohne sich dabei zu entladen, läſst sich nicht auf einfache Weise erklären, und hierin liegt ein Mangel der Dissociationstheorie. Der Vf. nimmt an, daſs in der Lsg. eines Elektrolyten neben den Molekülen desselben sich die ungeladenen Moleküle der Komponenten u. die ungeladenen Atome in solchen Mengen befinden, wie sie von dem Massenwirkungsgesetz gefordert werden. Die Menge der durch Dissociation entstandenen ungeladenen Moleküle u. Atome wird meist geringer sein, als daſs sie chemisch direkt nachweisbar wäre. Die maximale Arbeit und damit die elektromotorische Kraft, die bei der Bildung einer Verb. zu gewinnen oder bei der Zers. aufzuwenden ist, ergiebt sich nach dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie aus den Unterschieden, die zwischen den Drucken bestehen, unter denen die Gase oder gelösten Stoffe aufeinander reagieren, und den Partialdrucken, die dem Dissociationszustande der gebildeten Verb. entsprechen. Auch Metalle besitzen eine gewisse Verdampfungsgeschwindigkeit bei allen Temperaturen und auch unter Wasser. Die Verdampfungsgeschwindigkeit der Metalle wird durch negative Spannung verringert, indem hierbei ihre Kondensationsgeschwindigkeit steigt; durch positive Spannung wird die Verdampfungsgeschwindigkeit vergröſsert. Dies geht auch aus den Erscheinungen auſserhalb von Lsgg. hervor; bei sehr groſser Potentialdifferenz ist die Verdampfung des Metalls am positiven Pol so groſs, daſs Büschelentladungen auftreten. Die Oberflächenspannung eines Tropfens Quecksilbers unter W. nimmt, wenn man in dem W. ein Quecksilbersalz l., wegen der Wirkung des in der Lsg. befindlichen Quecksilberdampfes ab. Die meisten Forderungen der Theorie von NERNST über die Quelle der elektromotorischen Kraft von Flüssigkeitsketten u. Konzentrationsketten lassen sich auch angenähert aus des Vfs. Anschauungen entwickeln; die Abweichungen der Versuchsergebnisse von den Forderungen der Theorie der osmotischen Lösungstensionen der Metalle erklären sich aus dem Unterschiede in den Konsequenzen beider Theorien. Des Vfs. Theorie der Elektrolyse berücksichtigt auch die Elektrolyse geschmolzener und fester Elektrolyte. (Der Vf. macht keinen Versuch, die Übereinstimmung der aus dem osmotischen Druck der Lsgg. ermittelten Werte der elektrolytischen Dissociation mit den aus der Leitfähigkeit ermittelten auf Grund seiner Theorie zu erklären. Ref.) (Elektrochem. Ztschr. **2**. 49 bis 54. Juni.) BODLÄNDER.

Richard Zsigmondy, *Elektrochemische Experimente.* Den *Einfluſs der Stromdichte auf die Abscheidung der Metalle* kann man leicht demonstrieren, wenn man in eine Kupfersulfatlsg., die aus 400 ccm einer gesättigten Lsg. durch Verdünnung auf ein Liter bereitet wird, zwei Kupferelektroden von je 11 × 12 cm Oberfläche hängt. Der Nd. des Metalls auf der Kathode ist bei 4 Ampère dicht; zieht man aber die Kathode aus der Fl., so daſs sie nur noch mit der Hälfte oder dem Drittel der Fläche in die Lsg. taucht, so wird der Nd. schwammig. Läſst man den Strom durch eine gesättigte Kupferlsg. gehen, so scheidet sich der Nd. dicht aus; verdünnt man aber die Lsg. auf das 2—10-fache, so erhält man schon bei geringer Stromstärke pulverige Ndd., woraus sich der *Einfluſs der Konzentration der Metalllösung* ergiebt. Bei der *Abscheidung von Metallen aus hochkonzentrierten Lösungen durch Ströme von hoher Dichte* treten sehr schöne Erscheinungen auf. Namentlich schön scheidet sich Zinn aus der Lsg. in Zinnchlorür aus, und man kann aus der beträchtlichen, leicht meſsbaren Geschwindigkeit, mit der ein Zinnfaden wächst, die Stromdichte berechnen. *Um die Krystalle der Metalle in ihrem Wachstum zu beobachten*, bringt man die Kathode als Draht in ein unten offenes Glasrohr, welches in eine

Zinnchlorürlösung taucht. Das Zinn bildet bei geeigneter Stellung der Spitze der Kathode in der Glasröhre einen schnell fortwachsenden, zickzackförmigen Streifen, da das Metall geradlinig fortwächst und an der Berührungsstelle mit dem Glas seine Wachstumarichtung um 90° verändert. Will man die oft sehr kräftigen *Ströme einer Flüssigkeitskette* demonstrieren, so hängt man über eine Zinnchlorürlsg. ein kreisförmiges Stück Zinnblech, das an einer Stelle in ein drahtförmiges Ende ausläuft, dessen Spitze nach oben gebogen wird. Nur der Draht und die Spitze tauchen in die Fl. Überschichtet man die Lsg. vorsichtig, so daſs keine Mischung eintritt, mit Salzsäure, so l. diese das Zinn des kreisförmigen Bleches, während aus der Lsg. sich an der Spitze des drahtförmigen Endes Zinn in Krystallen abscheidet. (Elektrochem. Ztschr. **2**. 55—58. Juni.) BODLÄNDER.

Ph.-A. Guye und **A.-P. do Amaral**, *Drehungsvermögen einiger Amylderivate im flüssigen und dampfförmigen Zustande.* Aus ihren Verss., deren Beschreibung an anderen Orten erfolgt, schlieſsen Vff., daſs 1. der Sinn des Drehungsvermögens von Amylacetat, Chloressigsäureamylester, Amylbromid und Amylamin, welches kleiner ist als 3°, unabhängig ist vom dampfförmigen oder flüssigen Zustand. — 2. Für die in flüssigem Zustande nicht polymerisierten Verbb. mit hohem Drehungsvermögen (Methylvalerat, Diamyl, Amyljodid und Diamylamin) vermindert sich das Drehungsvermögen nur wenig beim Übergang vom dampfförmigen Zustand in den flüssigen. — 3. Der Valeraldehyd zeigt dagegen im flüssigen Zustand ein bedeutend höheres Drehungsvermögen ($[\alpha]_D = +14{,}6°$) als im dampfförmigen ($[\alpha]_D = +6{,}4—7{,}1°$). — 4. Die beiden Verbb. mit polymerisierten Molekülen (Amylalkohol und Valerians.) zeigen in beiden Zuständen fast gleiches Drehungsvermögen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1345—48. [17/6.*] Genf. Univ.-Lab.) HESSE.

R. von Rothenburg, *Über chemische Äquivalenz.* Polemik gegen KNORR ohne neue Verss. (J. pr. Chem. **51**. 577—78. 6/6. [5/5.] Berlin.) FROMM.

J. Walker und **E. Aston**, *Affinität schwacher Basen.* Die Affinität wird aus der Geschwindigkeit bestimmt, mit welcher die salzsauren Salze der Basen Rohrzucker invertieren. Es wurde so die Stärke organischer Basen festgestellt mit Resultaten, die mit den auf anderen Wegen erhaltenen übereinstimmen. Auch auf die Nitrate von Kadmium, Zink, Blei u. Aluminium wurde dieselbe Methode ausgedehnt. (Chem. News **71**. 280. 7/6.; London Chem. Soc. [16/5.*].) BODLÄNDER.

Skubich, *Über Dichteänderungen der Flüssigkeiten.* I. Beim Lösen eines Gases in einer Fl. tritt bekanntlich starke Volumverminderung ein, indem das Gas flüssig wird. Entgegengesetzt müſste nun eigentlich beim Lösen eines festen Körpers in einer Fl., z. B. beim Lösen von Salzen in W., Volumvermehrung eintreten. In den meisten Fällen tritt jedoch Kontraktion ein, woraus folgt, daſs sich auch die lösende Fl. am Lösungsvorgange derart durch Volumveränderung beteiligt, daſs hierdurch die Volumvermehrung des gel. festen Körpers ausgeglichen oder übertroffen wird. Beim Überwiegen des letzteren Faktors, z. B. beim Lösen von Ammonsalzen, Weins. in W., vermehrt sich auch das Volum der Fl. Diese Erscheinungen, welche auch beim Mischen von Fll., Verdünnen von Salzlagg. auftreten, spielen bei Herstellung der offizinellen Fll. vom bestimmten Prozentgehalt, sowie bei der Maſsanalyse im pharm. Laboratorium eine Rolle und müſsten in den Lehrbüchern und Kommentaren durch Erweiterung der Gehaltstabellen etc. mehr berücksichtigt werden. (Apoth.-Ztg. **10**. 439—41. 26/6. Berlin.) V. SODEN.

M. C. Lea, *Über die Beziehung der Farben von Atom, Ion und Molekül.* (Z. Anorg. Ch. **9**. 312—28; C. **95**. II. 6.) ARENDT.

A. Colson, *Über eine Formel von Guye.* Mit Bezugnahme auf eine Bemerkung von GUYE (Seite 157) erinnert Verfasser an seine verschiedenen Abhandlungen

über die Stereochemie von organ. Verbb. (**92**. I. 378. **93**. I. 15. 593. 976), in welchen er die Unrichtigkeit der Formel von GUYE (**90**. I. 985) nachgewiesen habe. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1416—17. [24/6.*].) HESSE.

N. Menschutkin, *Zur Chemie des Stickstoffs: über die Bildungsgeschwindigkeit der Amine und der Alkylammoniumsalze.* Vf. gliedert sein Thema in zwei Hauptkapitel: 1. Über den Einfluſs der Anzahl der Ketten auf die Geschwindigkeit der Amine, und 2. Über den Einfluſs der chemischen Struktur der Ketten auf die Fähigkeit der Amine, sich mit den Halogenalkylen zu vereinigen. Die vorliegende Abhandlung beschäftigt sich zunächst mit der ersten Frage. Die Verss. wurden in der Weise ausgeführt, daſs man auf 2 Mol. Ammoniak, resp. Amin 1 Mol. Bromalkyl bei Ggw. des 15-fachen Volums Bzl. in zugeschmolzenen Röhrchen bei 100° einwirken lieſs, letztere dann unter W. zertrümmerte u. die Bestimmung des gebildeten bromwasserstoffsauren Salzes durch Titrieren mit Silberlsg. ausführte. Die Rk. wird durch die bekannte Gleichung für dimolekulare Rkk.:

$$\frac{dx}{dt} = (A-x)\,(B-x)\,c$$

formuliert. Da $A = 2B$, so folgt:

$$c = \log \frac{A - \frac{x}{2}}{A-x} \cdot \frac{1}{t}.$$

Die in folgender Tabelle enthaltenen Konstanten der Bildungsgeschwindigkeiten sind zur Erleichterung des Vergleichs mit 10^6 multipliziert:

I.

$(CH_3)_2NH$	+	CH_3Br	= 59 954
$(CH_3)_3N$	+	CH_3Br	= 47 437
$(CH_3)NH_2$	+	CH_3Br	= 31 910
$(C_2H_5)NH_2$	+	CH_3Br	= 19 377
$(C_2H_5)_2NH$	+	CH_3Br	= 16 886
$(C_3H_7)NH_2$	+	CH_3Br	= 15 215
$(C_3H_7)_2NH$	+	CH_3Br	= 10 264
NH_3	+	CH_3Br	= 5 471
$(C_2H_5)_3N$	+	CH_3Br	= 5 380

II.

$(CH_3)_3N$	+	C_2H_5Br	= 34 263
$(CH_3)_2NH$	+	C_2H_5Br	= 30 833
$(CH_3)NH_2$	+	C_2H_5Br	= 8 302
$(C_2H_5)NH_2$	+	C_2H_5Br	= 3 807
$(C_3H_7)NH_2$	+	C_2H_5Br	= 3 783
$(C_3H_7)_2NH$	+	C_2H_5Br	= 2 910
NH_3	+	C_2H_5Br	= 1 380
$(C_2H_5)_3N$	+	C_2H_5Br	= 757

III.

$(CH_3)_2NH$	+	C_2H_5Br	= 1534
$(CH_3)_3N$	+	C_2H_5Br	= 1053
$(CH_3)NH_2$	+	C_2H_5Br	= 490
$(C_2H_5)NH_2$	+	C_2H_5Br	= 214
$(C_3H_7)NH_2$	+	C_2H_5Br	= 184
$(C_2H_5)_2NH$	+	C_2H_5Br	= 182
NH_3	+	C_2H_5Br	= 124
$(C_3H_7)_2NH$	+	C_2H_5Br	= 101
$(C_2H_5)_3N$	+	C_2H_5Br	= 30

IV.

$(C_2H_5)NH_2$	+	C_3H_7Br	= 65
$(C_3H_7)NH_2$	+	C_3H_7Br	= 60
NH_3	+	C_3H_7Br	= 44
$(C_3H_7)_2NH$	+	C_3H_7Br	= 21
$(C_3H_7)_3N$	+	C_3H_7Br	= 0,5.

Die Geschwindigkeit der Einw. variiert also in weiten Grenzen; es ergiebt sich aber, daſs in jeder Tabelle die Amine, nach der Gröſse der Bildungsgeschwindigkeit geordnet, dieselbe Reihenfolge zeigen. Bezüglich des Einflusses der Ketten auf ihre Bildungsgeschwindigkeit lassen sich drei Typen unterscheiden. 1. Das Maximum der Geschwindigkeit entspricht der Bildung des tertiären oder des Ammoniumsalzes, das

Minimum der des primären Amins. Hierher gehören z. B. die Methylamine. 2. Das Maximum der Geschwindigkeit fällt auf die Bildung des sekundären Amins z. B. bei den Äthyl- und Propylaminen. 3. Das Maximum der Geschwindigkeit ist schon bei der Bildung des primären Amins erreicht, fällt dann und erreicht das Minimum bei der Bildung der quaternären Basen. Als Beispiel dienen viele gemischte Amine. Der Einfluſs der Metamerie auf die Bildungsgeschwindigkeit der Amine ein und desselben Typus findet hierin seinen Ausdruck; verschiedenen Typen angehörende Amine lassen sich in dieser Beziehung nicht vergleichen. Bezüglich der verschiedenen Reihenfolge im Eintritt der Ketten zeigt sich, daſs die Bildungsgeschwindigkeiten, je nachdem man zuerst das eine oder das andere Radikal einführt, enorme Differenzen zeigen können. Z. B.:

I. $2(CH_3)NH_2 + C_2H_5Br = (CH_3)(C_2H_5)NH + (CH_3)NH_2.HBr$ = 490
II. $2(C_2H_5)NH_2 + CH_3Br = (CH_3)(C_2H_5)NH + (C_2H_5)NH_2.HBr$ = 19377.

Komplizierter noch gestalten sich die Verhältnisse bei den quaternären Basen, wie am Beispiel des Piperidinäthylallylbromürs, $(C_5H_{10})(C_2H_5)(C_3H_5)NBr$, gezeigt wird.

Faſst man die Beobachtungen zusammen, so zeigt sich, daſs die verschiedenen Ketten bei ihrem Eintritt in das Molekül des Ammoniaks sehr verschiedene Wirkung ausüben. Ist mit der Substitution einer Kette groſse Steigerung der Geschwindigkeit der Vereinigung des Stickstoffatoms mit Bromalkyl verbunden (Methyl), so wird bei weiterer Subtitution die Geschwindigkeit immer gröſser bis zum tertiären Amin (I. Typus); ist dagegen der Einfluſs der Kette auf die Vergröſserung der Geschwindigkeit nur gering (Äthyl, Propyl), so ist ihre Wirkung bei der Substitution des zweiten Wasserstoffatoms schon erschöpft (II. Typus); bei einer Herabsetzung der Geschwindigkeit der Vereinigung des Stickstoffatoms mit den Bromalkylen liegt die Maximalgeschwindigkeit bei der Bildung der primären Amine (III. Typus). Je stärker diese Herabsetzung der Geschwindigkeit ist, desto eher tritt ein Verschwinden der komplexen Formen der Amine ein. Eine in diesem Sinne deprimierende Kette ist z. B. das Phenyl. Anilin ist eine schwache Base, Diphenylamin giebt nur wenig Salze, Triphenylamin verbindet sich gar nicht mit SS., und Tetraphenylammoniumverbb. existieren nicht. Die Fähigkeit des Stickstoffs, in den fünfwertigen Zustand überzugehen, steht also im engsten Zusammenhange mit der Natur der mit dem Stickstoffatom verbundenen Elemente oder Ketten. Durch geeignete Kombination derselben hat man es in der Hand, die Fähigkeit, fünfatomige Verbb. zu geben, zu wecken oder zu vernichten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1398—1407. 24/6. [7/6.] Petersburg.) MEYER.

C. T. Blanshard, *Schmelzpunkte der Elemente als ein Schlüssel zu ihrer Entstehung.* BAEYER hat darauf aufmerksam gemacht, daſs der Schmelzpunkt in homologen Reihen organischer Verbb. mit gerader Anzahl von Kohlenstoffatomen höher ist, als bei den nächst höheren Homologen mit ungerader Anzahl der Kohlenstoffatome. Vergleicht man die Elemente, welche einer horizontalen Reihe des periodischen Systems angehören, so findet man in manchen Reihen einen ähnlichen Wechsel, z. B. Ag 960, Cd 321, In 176, Sn 233, Sb 629, Te 455, J 114. (Chem. News **71**. 285—86. 14/6.) BODLÄNDER.

J. H. Kastle u. **B. C. Keiser**, *Über die Bestimmung der Affinitäten von Säuren auf kolorimetrischem Wege mit Hilfe von Kaliumdichromat.* Setzt man zu der Lsg. des Alkalisalzes einer schwachen S., z. B. von Natriumacetat, Kaliumpyrochromatlsg., so wird nach der Gleichung:

$$2NaCH_3CO_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O \rightleftarrows K_2CrO_4 + Na_2CrO_4 + 2CH_3CO_2H$$

die Säure entbunden, während die Farbe des Pyrochromats in die gelbe Farbe des Chromats übergeht. Zu einer gleichen Menge Pyrochromat in wss. Lsg. wird tropfenweise so lange titrierte Natronlauge gegeben, bis die Farben in der zu prüfenden Lsg. und in der Vergleichsflüssigkeit dieselben Nuancen zeigen. Die Affinität wird auf die Affinität der in der Lsg. des Pyrochromats angenommenen freien Chroms. bezogen. Nach der Reihenfolge der Affinitäten, die auf diese Weise bestimmt wurden, geordnet, folgen einander, von der schwächsten S. anfangend, Buttersäure, Essigsäure, Krotonsäure, Benzoësäure, Ameisensäure, Bromessigsäure. Die Methode ist auf zweiwertige Säuren, Oxysäuren, starke Mineralsäuren und gefärbte Säuren nicht anwendbar. (Amer. Chem. J. **17**. 443—49. Juni. State College of Kentucky.) BODL.

Wyatt W. Randall, *Die Molekularkonstitution von Flüssigkeiten.* Der Vf. giebt einen Überblick über die Unterss. von EÖTVÖS, RAMSAY und SHIELDS, GUYE, YOUNG und THOMAS u. a., welche zu Schlüssen über die Größe von Flüssigkeitsmolekülen geführt haben. (Amer. Chem. J. **17**. 461—70. Juni.) BODLÄNDER.

Berthelot und **Rivals**, *Über die Campholenlaktone oder Campholenolide.* Vff. haben die frühere, thermochemische Unters. verschiedener Verbb. (S. 8) auch auf die von BÉHAL dargestellten Laktone $C_{10}H_{16}O_2$ ausgedehnt.

Für das inaktive Lakton, F. 30°, ergab sich eine Bildungswärme von +143,8 Cal., für das rechtsdrehende Lakton, ergab sich eine Bildungswärme von +140,9 Cal.

Die Differenz der beiden Resultate fällt in die Grenzen der Versuchsfehler. Beim Vergleich dieser Zahlen mit den Bildungswärmen der flüssigen Campholens. (+131,7 Cal.) und der der festen Campholens. (+129,1 Cal.) ergiebt sich, daß die Bildungswärme der Laktone erheblich größer ist, als die der isomeren S. Bei der Akryls. und dem isomeren Laktid ist das Verhältnis umgekehrt. — Zur genaueren Unters. dieser Verhältnisse müßte man erst noch mehr Vergleichszahlen besitzen und müßte besonders das Hydrat des Campholenlaktons, die unbeständige S. $C_{10}H_{18}O_3$ untersuchen. — Es würde auch sehr interessant sein, in gleicher Weise die Anhydride CO_2, SO_2, As_2O_3 mit ihren unbeständigen Hydraten, sowie die einbasischen SS. RO_3H mit den dreibasischen RH_3O_4 zu vergleichen. Erstere sind als Anhydride der letzteren anzusehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1390—91. [24/6.*].) HESSE.

Berthelot, *Über die Lösungs- und Neutralisationswärme der Campholensäure.* 1. Flüssige Campholens. 0,94 g der S. wurden in 1 l W. gelöst. $^1/_2$ Mol. NaOH entwickelte eine Wärmemenge von +6,5, 1 Mol. NaOH eine Wärmemenge von +13,2 Cal. Ein Überschuß von NaOH war ohne Effekt. Die S. verhält sich also wie eine normale, einbasische S. — Der gleiche Vers. mit der reinen, nicht gelösten S. ergab fast das gleiche Resultat, woraus man schließen kann, daß die Lösungswärme dieser S. in W. sehr klein ist. — 2. Feste Campholens. Bei den gleichen Verss. mit der festen S. wurde für die in W. gelöste S. +13,2 Cal., für die nichtgelöste S. +10,0 Cal. gefunden. Die S. verhält sich also auch wie eine normale, einbasische S., und die molekulare Lösungswärme derselben ist gleich —3,2 Cal. — 3. Camphols. Der Vers. wurde mit einer sehr verd. Lsg. der S. angestellt. Er ergab als Lösungswärme +10—15 Cal., die S. verhält sich also normal. Die molekulare Lösungswärme dieser S. wurde zu +10,0 Cal. gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1392. [24/6.*].) HESSE.

Anorganische Chemie.

A. F. Holleman, *Über die freiwillige Zersetzung der unterschwefligen Säure.* Die bekannte Erscheinung, daß beim Mischen verd. Thiosulfatlsg. mit S. erst nach einiger Zeit Abscheidung von S eintritt, wurde gewöhnlich dadurch erklärt, daß die

frei gewordene $H_2S_2O_3$ zunächst in der wss. Lsg. beständig ist u. von dem Augenblick, da abgeschiedener S sichtbar wird, sich langsam zers., $H_2S_2O_3 = H_2O + SO_2 + S$. Nach SPRING bildet sich erst ein saures Hyposulfit, welches sich zu Trithionat und H_2S zers.: $2KHS_2O_3 = K_2S_3O_6 + H_2S$. Da indessen H_2S das Trithionat unter Bildung von Hyposulfit zers., so gelangt die Entstehung von Trithionat zum Stillstand, wenn ein gewisses Quantum H_2S sich in der Lsg. angesammelt hat; von diesem Augenblick an zers. sich $H_2S_2O_3$ zu $H_2O + S + SO_2$, das SO_2 zers. weiter H_2S unter Abscheidung von S, und nun kann sich wieder Trithionat bilden. Diese Erklärung ist unzutreffend, da in keinem Zeitpunkt H_2S in der Lsg. aufzufinden ist. Bringt man molekulare Mengen $Na_2S_2O_3$ u. H_2SO_4 in verd. Lsg. ($^1/_{10}$ N.) zusammen, während ein Luftstrom durch die Fl. u. vorgelegte Pb-Acetatlsg. streicht, so tritt kein PbS auf. Noch beweisender ist Folgendes: Eine verd. Thiosulfatlsg. wird mit zwei Tropfen Pb-Acetatlsg. versetzt, eine Spur H_2S erzeugt in der Fl. PbS; wird die Lsg. jedoch angesäuert, so trübt sie sich durch S, PbS entsteht nicht.

COLEFAX (**92**. I. 372) hat bewiesen, daſs in verd. Lsg. Polythionss. aus den Zersetzungsprodd. der $H_2S_2O_3$ sich nur in Spuren bilden, daſs sich $H_2S_2O_3$ in den ersten Tagen nur nach der Gleichung $H_2S_2O_3 = H_2O + SO_2 + S$ zers., u. daſs in der Fl. ein Teil $H_2S_2O_3$ bestehen bleibt, wenn durch Arbeiten in verschlossenen Gefäſsen SO_2 in der Lsg. zurückgehalten wird. Dies wird durch Verss. des Vfs. bestätigt. Eine gleiche äquivalente, $Na_2S_2O_3$ und HCl haltende Lsg. wurde nach 20-stünd. Stehen bei 24° vom ausgeschiedenen S abfiltriert, SO_2 zum gröſseren Teil durch einen Luftstrom ausgetrieben und die Fl., bevor sie sich trüben konnte, neutralisiert. Durch A. lieſs sich dann $Na_2S_2O_3$ ausfällen. Fände Bildung von Polythions. statt, so müſste der Gleichung:

$$2H_2S_2O_3 + 3H_2SO_3 = 2H_2S_5O_6 + S + H_2O$$

entsprechend der Titer der Fl. gegen Alkali abnehmen, während bei der Zersetzung $H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S$ derselbe konstant bleibt. Binnen 124 Stunden nahm der Titer nur wenig ab.

Die Zers. $H_2S_2O_3 = H_2O + SO_2 + S$ ist hiernach erwiesen; doch tritt sie nicht, wie früher angenommen (H. LANDOLT), erst nach einiger Zeit, sondern sofort nach Zugabe der S. zu der Thiosulfatlsg. ein. Dies ergiebt sich aus Folgendem: Eine Thiosulfatlsg. zeigte 30 Sekunden nach Zugabe der äquivalenten Menge S. beginnende S-Abscheidung. Wurde dieselbe nach 5, 10 oder 20 Sek. schnell durch die nötige Menge Alkali neutralisiert, so trübte sich dieselbe doch einige Sekunden später; ein Zeichen, daſs die Zers. sofort begonnen hatte, und die Verzögerung der S-Abscheidung nur eine scheinbare war, bedingt durch die Zeit, welche die unsichtbaren S-Atome brauchen, um sich zu sichtbaren Konglomeraten zu vereinigen. Die Geschwindigkeit der Zers. ist anfangs am gröſsten und nimmt schnell ab, wie Titration der Fl. mit J nach verschieden langen Zeiten ergab.

Die Zers. kann bedingt sein 1. durch Wirkung des Kations H auf das Anion S_2O_3, 2. durch Zerfall der nicht dissociierten Moleküle $H_2S_2O_3$ in H_2O und das unbeständige S_2O_2, welches sich zers. zu S und SO_2. In letzterem Falle muſs die Anzahl der in der Zeiteinheit zers. Moleküle steigen mit der Konzentration der Lsg. Titration von Lsgg. verschiedener Stärke mit J bestätigen dies, doch steigt die Vermehrung der zers. Moleküle weit schneller, als der Verminderung der Ionisation entspricht, so daſs hier noch andere Momente mitwirken müssen.

Vf. bestimmte das molekulare Leitungsvermögen für $Na_2S_2O_3$ $\mu_{\infty} = 128$, für $H_2S_2O_3$ $\mu_{32} = 274{,}6$. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**. 71—81. Februar. Labor. d. Univ. Groningen.) SCHMITZ-DUMONT.

D. Albert Kreider, *Die Darstellung der Überchlorsäure und ihre Anwendung zur Bestimmung des Kaliums.* Zur Darst. der Überchlorsäure geht man am besten

vom Natriumchlorat aus, welches nahezu frei von Kalium im Handel zu haben ist. Man erhitzt Natriumchlorat, bis unter mäfsiger Sauerstoffentwicklung die geschm. M. sich verdickt hat, oder bis das der Gleichung:

$$2NaClO_3 = NaCl + NaClO_4 + O_2$$

entsprechende Volum Sauerstoff sich entwickelt hat. Die M. erhitzt man mit HCl, um das gesamte Chlorat zu zerstören, dampft auf dem Wasserbade unter beständigem Rühren zur Trockene und versetzt die fein zerriebene M. mit möglichst konz. HCl. Es scheidet sich das Natrium als Chlornatrium aus, welches in konz. HCl nahezu unl. ist. Man filtriert durch Asbest, wäscht mit konz. HCl und dampft das Filtrat, welches Überchlorsäure, HCl u. sehr wenig Chlornatrium enthält, ein, bis die weifsen Dämpfe der Überchlorsäure zu entweichen beginnen. Der Rückstand ist, wenn das Natriumchlorat kalifrei war und keine Ammondämpfe absorbiert wurden, in 97%ig. A. l. Enthielt das Natriumchlorat Kali, so l. man den aus Natriumperchlorat und Chlornatrium nach Erwärmung mit HCl erhaltenen Rückstand in 97%ig. A., welcher das Chlornatrium u. Kaliumperchlorat ungel. zurückläfst. Aus dem Filtrat destilliert man den A., bis Natriumperchlorat auskrystallisiert, dampft den Rückstand zur Trockne und entfernt wie vorher das Natrium durch konz. HCl.

Für die Kaliumbestimmung verwendet man die Überchlors. in der von CASPARI (**93**. I. 584) angegebenen Weise, indem man die eventuell durch Chlorbarium von Schwefelsäure befreite Lsg. eindampft, den Rückstand mit 20 ccm h. W. aufnimmt, mit Überchlorsäure versetzt, zur Trockne dampft, nochmals mit W. aufnimmt und wieder, um alle HCl zu verjagen, eindampft, bis Dämpfe von Überchlorsäure zu entweichen beginnen. Man nimmt mit 97%igem A. auf, der etwas Überchlorsäure enthält, filtriert durch Asbest in einem GOOCH'schen Tiegel, wäscht, nimmt den Rückstand mit 10 ccm h. W. und etwas Überchlorsäure auf, dampft unter Umrühren ein, bringt den Rückstand mit wenig A. auf das Filter, wäscht, trocknet den Rückstand bei 130° und wägt ihn. Um zu verhindern, dafs mit dem Bariumsulfat Kalium ausfällt, mufs man die Entfernung der Schwefelsäure aus stark saurer Lsg. vornehmen. Phosphorsäure braucht nicht entfernt zu werden, doch mufs in Gegenwart derselben ein ziemlich grofser Überschufs an Überchlorsäure angewandt werden. Kontrollversuche, die an reinem Chlorkalium und einem Gemisch desselben mit Calciumcarbonat, Magnesiumsulfat, Eisenchlorid, Aluminiumsulfat, Mangansuperoxyd u. Natriumphosphat angestellt wurden, ergaben sehr befriedigende Übereinstimmung der gefundenen mit den angewandten Mengen. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] **49**. 443—48. Juni. Yale College.) BODLÄNDER.

Berthelot, *Neue Untersuchungen über die Fluoreszenz des Argons und über dessen Verbindung mit den Elementen des Benzols.* Die Fluoreszenzerscheinungen bei der Einw. der dunklen, elektrischen Entladung auf ein Gemisch von Bzl. mit Argon (**95**. I. 822. 868) wurde gemeinsam mit **Deslandres** unter Anwendung stärkerer Dispersion und Photographierens der Spektren genauer untersucht. — Die Einw. von Argon auf Bzl. unter dem Einflufs der dunklen elektrischen Entladung geht unter Mitwirkung des Hg, welches zum Absperren dient, vor sich. Dieses verwandelt sich dabei in flüchtige Verbb. um. Am Beginn der Einwirkung sieht man nur in der Dunkelkammer einen schwachen violetten Schein, nach einer Stunde einen grünen Glanz. Das in diesem Augenblicke photographierte Spektrum, zeigte die Hauptlinien des N, aufserdem eine blaue ($\lambda = 436$), violette ($\lambda = 405$) und eine ultraviolette ($\lambda = 354$) Linie, welche alle schwächer waren, als die N-Linien. In den folgenden Stunden der Einw. wird der grüne Glanz immer stärker, nach 8 Stunden sind die N-Linien in den Photographien der Spektren fast ganz verschwunden, der N ist vollkommen vom Bzl. absorbiert. Nach weiterer Einw. der

elektrischen Entladungen (7 Stunden) erreichten die Fluoreszenzerscheinungen eine Intensität, daſs sie im Tageslicht sichtbar waren, welche Intensität von keinem bekannten Gas bisher erreicht ist. In den Photographien der Spektren wurden jetzt die Linien 579, 577 und 546; 436, 405, 354, 313, 304 und aufserdem zwei kaum sichtbare Linien 420 und 416 und 385 und 358 festgestellt. — Von den beobachteten Linien fällt keine mit der des Heliums (587,5) und mit der Hauptlinie des Nordlichtes (557) zusammen, obgleich letztere einer Hauptlinie (555,7) des Argons nahe liegt.

In der Tafel, welche CROOKES von den Linien des Argons angegeben hat, sieht man, daſs einige Linien mit denen des Hg zusammenfallen. Vf. konstatierte das gleiche bei seinen Verss., z. B. die Linien 579 und 577, 546, 436, 405, 354. — Vf. schlieſst aus seinen Beobachtungen, daſs bei der Einw. der elektrischen Entladung auf ein Gemisch von Argon mit Benzoldämpfen über Hg sich ein Gleichgewichtszustand zwischen diesen 3 Prodd. einstellt, oder daſs sich eine Verb. derselben bildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1386—90. [24/6.*].) HESSE.

William Huggins, *Solares und irdisches Helium.* Aus Veranlassung der Mitteilung von RUNGE hat der Vf. die Linie D_3 des Sonnenspektrums geprüft und gefunden, daſs dieselbe einfach und unter günstigen Umständen äuſsert scharf ist. BÉLOPOLSKI hat rechts und links von der Heliumlinie dunkle irdische Linien im Sonnenspektrum gesehen, deren Wellenlängen, 5875,8 u. 5876,5 (doppelt), mit denen des Gases aus Cleveït nahe übereinstimmen. Vielleicht ist dieses Gas der Stoff, auf welchen diese irdischen Linien des Sonnenspektrums zurückzuführen sind. (Chem. News **71**. 283. 14/6.) BODLÄNDER.

C. Runge, *Irdisches Helium (?).* Der Vf. hat die Wellenlänge der Linie des aus Cleveït entwickelten Gases bestimmt. Es zeigte sich, daſs die gelbe Linie doppelt ist und aus einer sehr glänzenden und einer hellen Linie besteht. Die Wellenlänge der helleren Linie ist 5875,883, die der schwächeren 5876,206. Die Fehler der Messungen sind nicht gröſser als 0,025. Die Wellenlänge der Heliumlinie D_3 ist von ROWLAND zu 5875,982 bestimmt worden. Es ist unwahrscheinlich, daſs die Linie des Sonnenspektrums doppelt ist, u. es ist daher die Identität des Gases aus Cleveït mit dem Bestandteil der Sonnenatmosphäre, der die Heliumlinie giebt, keineswegs erwiesen. (Nature 6/6.; Chem. News **71**. 283. 14/6.)' BODLÄNDER.

P. Villard und **R. Jarry**, *Eigenschaften der festen Kohlensäure.* Da die Angaben über die Eigenschaften der festen Kohlens. sehr von einander abweichen, wurden dieselben von neuem bestimmt. Zur Temperaturmessung diente ein geprüftes Toluolthermometer. — *Schmelzpunkt und optische Eigenschaften der festen Kohlensäure.* Der F. wurde zu —56,7° bei einem Druck von 5,1 Atmosphären gefunden. Die Krystalle waren ohne Einw. auf polarisiertes Licht. — *Temperatur der festen Kohlensäure an der freien Luft.* Dieselbe wurde zu —79° festgestellt, unter Anwendung einer aufsen versilberten Glasröhre von 35 mm Durchmesser, welche mit einer evakuierten, innen metallisch bekleideten Umhüllung versehen war. Der K. der festen Kohlens. bei Atmosphärendruck ist also gleich —79°, REGNAULT fand mittels des Luftthermometers —78,16°, POUILLET —79°. — *Kältemischungen.* Ein Zusatz von Ä. zur Kohlens. bewirkt keine Temperaturerniedrigung. Die niedrigste Temperatur, welche nur bei einem Überschufs der festen Kohlens. erreicht wurde, ging nicht unter —79°. — Chlormethyl verhält sich anders. Unter —65° löst sich die feste Kohlens. ohne Gasentwickelung auf, und beim Sättigungspunkt zeigt das Thermometer —85°. Ein Überschufs von Kohlens. wirkt in diesem Falle schädlich, da dieselbe sich dann wie ein Körper verhält, welcher wärmer ist, als die Mischung. Mit Hilfe eines trockenen Luftstromes läſst sich die Temperatur dieser Mischung auf

—90° erniedrigen. — *Temperatur der festen Kohlensäure im Vakuum.* 120 g feste Kohlens. wurden in einem an einer Seite mit einer Korktafel verschlossenen Cylinder unter die Glocke einer Luftpumpe gestellt. Das Thermometer befand sich in der Mitte der Kohlens. und konnte mittels eines Kupferfadens herausgezogen werden. Zwischen der Luftpumpe und dem Rezipienten befand sich ein grofser Behälter mit KOH in Stücken. Nachdem 15 Minuten evakuiert worden war, zeigte das Thermometer —115°, etwas später —125°, der Druck war 5 mm Quecksilber. Diese Temperatur blieb während 3 Stunden konstant, die Kohlens. verdampfte nur sehr langsam. Am Ende des Vers. waren noch 60 g Kohlens. vorhanden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1413—16. [24/6.*].) HESSE.

Henri Moissan, *Reduktion der Kieselsäure durch Kohlenstoff.* Früher ist gezeigt worden, dafs bei Anwendung eines Stromes von 1000 Amp. und 50 Volt die Kiesels. verflüchtigt werden kann. Wenn der Vers. nicht ganz zu Ende geführt wird, kann man aus dem Tiegel manchmal die charakteristischen Krystalle des Si gewinnen, woraus folgt, dafs die Kiesels. bei hoher Temperatur zu Si durch C reduziert werden kann. Beim Erhitzen einer Mischung von Bergkrystall und Kohlenpulver in einem einseitig geschlossenen Kohlencylinder erhielt Vf. neben Siliciumcarbid und unveränderter Kiesels. 28—30% krystallisiertes Si, welches teilweise zu kleinen Kugeln geschmolzen war. — Wenn der Siliciumdampf im Entstehungsmoment abgekühlt wird, könnte man dieses Verf. zur Darst. des Si benutzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1393—94. [24/6.*].) HESSE.

E. H. Ekker, *Über die Bildung von Natriumhydrosulfit durch den elektrischen Strom.* Im Anschlufs an die Arbeit von SCHÖNBEIN u. ERDMANN (**94**. II. 937) über Bildung von $Na_2S_2O_4$ durch den elektrischen Strom nach den Gleichungen:

$$6\,NaHSO_3 = Na_2S_2O_4 + H_2S_2O_4 + 2\,Na_2SO_4 + 2\,H_2O, \text{ bezw.}$$
$$3\,NaHSO_3 = H_2O + Na_2SO_4 + NaHS_2O_4$$

prüft Vf. den quantitativen Verlauf der Rk. in einem sinnreichen App., welcher zugleich die Herstellung des Hydrosulfits durch den elektrischen Strom u. die Titration desselben mit $K_6Fe_2Cy_{12}$ in einer Atmosphäre von Leuchtgas ermöglicht. Die Elektroden waren bei den Verss. nicht durch Membran oder Thoncylinder getrennt. Während der Stromwirkung fand an beiden Elektroden Gasentw. statt, welche durch Steigerung der Stromstärke oder Verdünnung der $NaHSO_3$-Lg. vermehrt wurde. Bei Anwendung einer mit SO_2 gesättigten Lg. trat nach 30 Min. starke Abscheidung von S auf, während die hydroschweflige S. verschwand. Es wurde mit 0,91—2,12 Amp. gearbeitet. Nach halbstündiger Stromwirkung waren 25—41% der theoretischen Menge $Na_2S_2O_4$ gebildet; bei längerer Stromdauer verringerte sich dieselbe wieder bedeutend. Demnach wäre der elektrische Strom bei nicht getrennten Elektroden nicht mit Vorteil zur Gewinnung des Hydrosulfits verwendbar, da die bisher gebräuchliche Darstellungsmethode 90—100% der theoretischen Menge giebt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**. 57—64. Januar. Chem. Lab. d. Textilschule. Enschede.) SCHMITZ-D.

Bohuslav Brauner, *Cerium.* SCHÜTZENBERGER hat (**95**. I. 871 und II. 14) angegeben, dafs gewöhnliches Cerium ein Gemisch zweier Elemente ist, deren eines ein nahezu weifses Oxyd giebt u. das Atomgewicht 139,5 besitzt, während das andere von dem Atomgewicht 142,4—143,3 ein rotes Oxyd bildet. SCHÜTZENBERGER hat nicht beachtet, dafs der Vf. zu denselben Resultaten schon vor 10 Jahren gelangt ist. Zur Wahrung seiner Priorität berichtet der Vf. vorläufig über die Unterss., die er seither über das Cerium angestellt hat. Es wurde gezeigt, dafs das Sulfat, welchem früher unter der Annahme des Atomgewichtes 94 für Cerium die Formel $2\,CeSO_4 . Ce_2(SO_4)_3 . 18\,H_2O$ gegeben worden war, in Wirklichkeit die von MENDELEJEFF ver-

mutete Formel $Ce_2(SO_4)_3.Ce_2(SO_4)_4.24H_2O$ besitzt. Diese Formel konnte durch Analysen u. Synthesen nicht genügend sichergestellt werden, weil das Salz nur aus sehr stark saurer Lsg. krystallisiert. Es wurde aber eine neue Reihe von Doppelsulfaten analoger Formel entdeckt, zu der auch das Salz $La_2(SO_4)_3.Ce(SO_4)_2.18H_2O$ gehört, wodurch die angegebene Formel des Cero-Cerisulfats bewiesen wird. Die Trennung der beiden Bestandteile des Ceriums gelang auf verschiedenen Wegen: durch fraktionierte Lsg. des Oxyds in H_2SO_4, durch partielle Reduktion des Oxyds im Wasserstoffstrome, durch fraktionierte Fällung durch Oxals., durch fraktionierte Krystallisation des Cero- und des Ceriammoniumnitrats und durch Abscheidung der neuen Erde aus der Mutterlauge, aus der das Cerium als basisches Sulfat oder Nitrat gefällt worden war. Das Funkenspektrum der beiden im Cerium enthaltenen Elemente hat gewisse Linien gemeinsam u. andere, durch die sich die Elemente unterscheiden. Die Atomgewichtsbestimmung des Ceriums wurde durch Oxydation der Oxals. im Oxalat mittels Permanganat u. durch die nach der Oxydation der Oxals. erfolgende weitere Oxydation des dreiwertigen Cers zu vierwertigem Cer ausgeführt. Es ergab sich in mehreren unabhängigen Bestimmungen als wahrscheinlichster Wert die Zahl 140,01. Die Oxydation der Ceroverbb. zu Ceriverbb. mufs wegen der intensiv gelben Farbe der Cerisalze in alk. Lsg. vorgenommen werden. Es erfolgt die Umwandlung:

$$3Ce_2O_3 + 2KMnO_4 + H_2O = 2KOH + 2MnO_2 + 3Ce_2O_4.$$

Man filtriert die Hydroxyde durch ein Gooch'sches Filter und mifst den Überschufs des Permanganats im Filtrat zurück. Sowohl für das Cerium, als für das neue, als „Metacerium" bezeichnete Element ergaben sich hierbei höhere als die von Schützenberger gefundenen Werte. — Die seltenen Erden haben um so höhere Wertigkeit, je höher ihr Atomgewicht ist; es ergiebt sich dies durch Vergleich von Be, Sc, La, Yb, Ce und Th. Vielleicht haben Neodymium und Praseodymium noch höhere Wertigkeiten bei basischen Eigenschaften und entsprechend höhere Atomgewichte, als bisher angenommen wird. (Chem. News **71**. 283—85. 14/6. Prag. Böhmische Universität.) Bodländer.

J. A. Wilson, *Notiz über die Bestimmung des Gesamtalkalis in der Seife.* Bei direkter Titration der Seifenlsgg. mit Normals. und Methylorange erhält man zu kleine Zahlen, weil die ausgeschiedenen Fettss. Teile der Seifenlsg. einschliefsen. (Chem. News **71**. 285. 14/6.) Bodländer.

Fanny R. M. Hitchcock, *Die Wolframate und Molybdate der seltenen Erden.* (Forts. von S. 14.) Die Verss. mit Salzen des Cers, Praseodymiums, Neodymiums und Lanthans ergaben, dafs dieselben mit Wolframaten und Molybdaten unl. Ndd. geben, und dafs eine Trennung der beiden SS. durch ihre Verbb. mit den Metallen der seltenen Erden nicht möglich ist. Es wurden einige neue Verbb. der Formeln $Nd_2(MoO_4)_3$, $Nd_2(WO_4)_3$, $Pr_2(MoO_4)_3$ und $Pr_2(WO_4)_3$ dargestellt, und deren äufserst geringe Löslichkeit in W. wurde ermittelt. (J. Amer. Chem. Soc. **17**. 520—37. Juli.) Bodländer.

Victor Lenher, *Bleisulfojodid.* Man erhält Bleisulfojodid von einer der Formel $PbS.4PbJ_2$ nahe entsprechenden Zus. als ziegelroten Nd., wenn man k. mit H_2S gesättigtes W. zu einer konz. Lsg. von Bleijodid in gesättigter Jodkaliumlsg. fügt; man wäscht zur Entfernung der etwa mit ausgefallenen Verb. $PbJ_2.KJ$ mit einer gesättigten Jodkaliumlsg. und darauf nach einander mit k. W., bis die Jodrk. im Filtrat ausbleibt, abs. A., CS_2 und abs. A. aus. Leitet man H_2S in eine Lsg. von Bleijodidjodkalium, so fällt zuerst gleichfalls der ziegelrote Nd. des Bleisulfojodids; derselbe wird aber schnell auch bei Ggw. eines Überschusses von Bleijodid unter Bildung von Schwefelblei geschwärzt. (J. Amer. Chem. Soc. **17**. 511—12. Juli. Univ. of California.) Bodländer.

R. Varet, *Isomere Umwandlungen der Quecksilbersalze.* (Bull. Soc. Chim. Paris **13**. 677—78. — C. **95**. II. 16.) ARENDT.

Organische Chemie.

Al. Faworsky, *Über Isomerisationserscheinungen in den Reihen der Carbonylverbindungen gechlorter Alkohole und haloidsubstituierter Oxyde der Äthylenkohlenwasserstoffe. I. Über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf disubstituierte Acetylenkohlenwasserstoffe.* Methyläthylacetylen reagiert mit unterchloriger S. unter Bildung mehrerer Prodd. Zunächst entsteht nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ \dot{C} \\ \vdots \\ \dot{C} \\ \dot{C}H_3 \end{matrix} + 2\,HClO = \begin{matrix} C_2H_5 \\ \dot{C}.Cl_2 \\ | \\ \dot{C}O.CH_3 \end{matrix} + H_2O$$

ein Dichlorketon, K_{764}. 138°, D_0. 1,195 15, $D_{22,5}$. 1,171 12, welches mit PCl_5 u. Alkalidisulfit nicht reagiert, bei der Reduktion mit Zink u. HCl Methylpropylketon liefert u. bei der Behandlung mit Hydroxylamin in das Dioxim des Acetylpropionyls, F. 170°, $C_2H_5C:(NOH).C(:NOH).CH_3$, übergeht. Das Dichlorketon entspricht demnach einem *unsymmetrischen α-Dichlormethylpropylketon;* bei der Behandlung mit kohlensaurem Alkali wird es in Acetylpropionyl und das letztere sogleich weiter in Durochinon verwandelt. Neben dem Durochinon entstehen bei dieser Rk. zwei bereits bekannte SS., nämlich Angelika- und α-Äthylakrylsäure. Vf. stellt sich die Bildung der letzteren durch die in den folgenden Gleichungen ausgedrückte merkwürdige Isomerisation und Umlagerung vor:

$$C_2H_5.CCl_2.CO.CH_3 + H_2O = CH_3.CH:C(CH_3).COOH + 2\,HCl \text{ und}$$

$$CH_3.CH_2.CCl_2.CO.CH_3 + H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ \dot{C}.CH_2.CH_3 \\ \dot{C}OOH \end{matrix} + 2\,HCl.$$

Neben dem Dichlorketon ist bei obiger Rk. *α-Dichlorbutylaldehyd*, K_{15}. 108 bis 112°, D_0. 1,342 61, D_{15}. 1,325 18, entstanden. — Unterchlorige S. und Methylpropylacetylen bilden analog *α-Dichlormethylbutylketon*, K_{765}. 162—163°, D_0. 1,146 95, D_{21}. 1,126 31, welches durch Hydroxylamin in das Dioxim des Acetylbutyryls übergeht und bei der Behandlung mit Kaliumcarbonat neben einer durochinonähnlichen Verb., wahrscheinlich *Diäthyldimethylchinon*, zwei SS. liefert. Diese letzteren verdanken einer der obigen ähnlichen Umlagerung ihre Entstehung und sind α-Propylakryls. und α-Methyl-β-äthylakrylsäure. — Bei der Einw. von unterchloriger Säure auf Dimethylacetylen findet **K. Desbout** *α-Dichlormethylacetylketon*, K. 113—114°, D_0. 1,2217, D_{17}. 1,2025, welches mit Hydroxylamin das Diacetyldioxim liefert und bei der Behandlung mit Kaliumcarbonat in Methakrylsäure, K_{757}. 162—163°, F. 15°, übergeht. Die von WLADESKO durch die Einw. von Chlor auf Methyläthylketon dargestellte Verb. ist mit dem α-Dichlormethylacetylketon nicht identisch u. besitzt wahrscheinlich symmetrische Konstitution. — Bei der Einw. von Kaliumcarbonatlsg. auf das unsymmetrische Dichloraceton entsteht Akryls. (identifiziert in Form ihres Dibromids) nach der Gleichung:

$$H_2C.CO.CHCl_2 + H_2O = CH_2:CH.COOH + 2\,HCl.$$

Demnach ist die Bildung von ungesättigten Fettss. bei der Einw. von Kaliumcarbonatlsg. auf unsymmetrische Dichlorketone eine allgemeine Rk. — Unterchlorige

Säure und Äthylpropylacetylen bilden ein Dichlorketon, K. 174—175°, D_0. 1,1176, D_{20}. 1,0953, welches als *α-Dichloräthylbutylketon* bezeichnet wird, und dem eine der Formeln I. oder II. zukommt:

I. $H_3C.CH_2.CH_2.CCl_2.CO.CH_2.CH_3$ II. $H_3C.CH_2.CH_2.CO.CCl_2.CH_2.CH_3$.

Das diesem Dichlorketon entsprechende Dioxim schm. bei 129°, durch Behandlung mit Kaliumcarbonatlsg. liefert das Dichlorketon zwei Säuren, wahrscheinlich *α-β*-Diäthylakrylsäure und *α*-Propyl-*β*-methylakrylsäure. (J. pr. Chem. **51**. 533 bis 563. 6/6.) FROMM.

B. van Dijken, *Vergleichende Studien über die Verseifungsgeschwindigkeit einiger zusammengesetzter Äther durch Chlorwasserstoffsäure und durch Kali.* Vf. bestimmte die Verseifungsgeschwindigkeiten mit HCl und KOH in Lagg., welche so weit verd. waren, daſs Säure und Alkali vollständig in die Ionen dissociiert waren, u. gelangt zu demselben Resultat, wie HEMPTINNE und LOEWENHERZ, daſs nämlich das Verhältnis der Verseifungsgeschwindigkeiten von Alkali : S. für verschiedene Äther ein verschiedenes ist. In folgender Tabelle ist K_H = Verseifungsgeschwindigkeit für HCl und K_{OH} für KOH.

	K_H	K_{OH}	$\frac{K_{OH}}{K_H}$
Methylacetat	0,0078	10,6	1350
Propylacetat	0,0057	5,6	980
Isobutylacetat	0,0055	4,6	900
Isoamylacetat	0,0039	4,3	1100
Äthylpropionat	0,007	6,1	870
Äthylbutyrat	0,0046	3,5	760
Äthylisobutyrat	0,0046	3,2	700
Äthylisovalerat	0,0020	1,7	850

(Rec. trav. Chim. Pays-Bas **14**. 106—20. Dissertation. Groningen.) SCHMITZ-D.

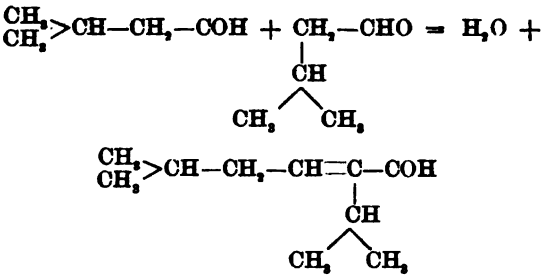
Ph. Barbier und **L. Bouveault**, *Kondensation von ungesättigten Fettaldehyden mit Aceton: Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe. — Kondensation von Methyläthylakroleïn mit Aceton.* 100 g Methyläthylakroleïn (nach dem Verf. von HOPPE dargestellt) wurde mit 100 g Aceton, 1 l W. und 50 ccm 10%iger NaOH-Lsg. geschüttelt. Das nach der Gleichung:

$$CH_3—CH_2—CH=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}—CHO + CH_3COCH_3 =$$

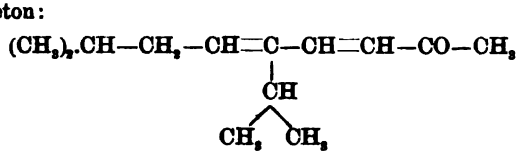
$$H_2O + CH_3—CH_2—CH=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}—CH=CH—CO—CH_3$$

entstehende Keton, Methyloktadienon, ist eine farblose Fl. von schwach aromatischem Geruch, K_{18}. 97°, D_0. 0,9170. Durch Kochen mit $ZnCl_2$ bildet sich *Pseudocumol*, welches durch Darst. des Trinitroderivates, F. 184°, identifiziert wurde. Die Ausbeute an Pseudocumol ist schlecht.

Kondensation von α-Isopropyl-β-isobutylakroleïn mit Aceton. Der angewandte Aldehyd wurde in gleicher Weise wie das Methyläthylakroleïn durch Kondensation von Isovaleraldehyd gewonnen, nach der Gleichung:



Dieser Aldehyd (Dimethyl-2,6-heptan-3-methylal-3) wurde durch Dest. im Vakuum gereinigt, $K_{.}$. 73°, farblose Fl. — Oxim, ölige Fl., $K_{.}$. 115°, D_0. 0,9147. — Nitril, aus dem Oxim durch Einw. von Essigsäureanhydrid gewonnen, ist eine sehr bewegliche Fl., mit durchdringendem Geruch, $K_{.}$. 88—89°, D_0. 0,8637. — Der Aldehyd wurde auf gleiche Weise wie das Methyläthylakroleïn mit Aceton kondensiert das entstandene Keton:



ist eine ölige Fl. mit angenehmem, aromatischem Geruch, $K_{.}$. 123—125°. Durch Behandlung mit Chlorzink wurde aus dem Keton m-Isopropylcymol (2,4-Diisopropyltoluol), K. 220, D°. 0,880 gewonnen. Dieser KW.-stoff bildet sich in besserer Ausbeute, doch entsteht zu gleicher Zeit durch teilweise Zers. Cymol, von dem er schwer zu trennen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1420—23. [24/6*.].) Hesse.

Richard S. Curtiss, *Über einige Versuche mit Acetylaceton und Acetessigäther.* Wie Nef gezeigt hat, giebt Silberacetylaceton mit Äthyljodid ein öliges Gemisch einer neutralen mit einer sauren Substanz. Die neutrale Substanz ist ein Öl von stechendem Geruch, mit K_{15}. 71,5—72° und der der Formel $C_7H_{12}O_2$ des *α-Acetyl-β-äthoxypropylens* entsprechenden Zus. Das saure Prod. ist ein Gemisch von *Acetylaceton* und *α-Äthylacetylaceton*. Die Silberverb. des Acetylacetons, $CH_3.COAg$ / $HC.COCH_3$, bildet somit einesteils unter Ersatz des Silbers durch Äthyl die erstgenannte Verb., und außerdem unter Addition von Jodäthyl das *α*-Äthylacetylaceton. Bei der Einw. von HCl auf die alkoh. Lsg. des Acetessigesters entsteht der bei 30° schmelzende *β-Äthoxycrotonsäureäther* in nicht sehr großer Ausbeute. Durch die Bildung dieser Verb. wird der von Claisen gegen die Annahme der Analogie von Oxymethylenverbb. und freiem Acetessigäther erhobene Einwand, welcher auf der Ätherbildung der Oxymethylenverbb. durch HCl und A. beruht, widerlegt. Auch bei Abwesenheit von HCl findet die Bildung des Ä. statt. — Bei der Einw. von Brom auf *β*-Äthoxycrotonsäureester entsteht ein nicht weiter getrenntes Gemisch von *α*-, *β*- u. *γ*-Brom-*β*-äthoxycrotonsäureäthern. — Verss., die bei der Einw. von Brom auf Acetessigäther entstehenden *α*- und *γ*-Bromacetessigäther mit Hilfe der verschiedenen Löslichkeit ihrer Kupfersalze quantitativ zu trennen, schlugen fehl; doch gelang der sichere Nachweis, daß Duisburg's „Bromacetessigäther" eine beträchtliche Menge *α*-Bromacetessigäther enthielt. (Amer. Chem. J. **17**. 435—43. Juni. University of Chicago.) Bodländer.

K. Elbs und **K. Schmitz**, *Über die Darstellung von Pinakonen durch Reduktion aromatischer Ketone.* Durch Zinkstaub und Eg. werden bei 100° nicht redu-

ziert die fetten Ketone und diejenigen Ketone, bei denen die Carbonylgruppe [illegible] unmittelbar mit einem aromatischen Kern verknüpft wird. Aus Acetophenon, Be[illegible] phenon, Phenyl-p-tolylketon, Phenylpseudocumylketon, Phenyl-α-naphtylketon, p-O[illegible] benzophenon, p-Äthoxybenzophenon und p-Oxybenzophenonbenzoat werden dag[illegible] durch Zinkstaub und Eg. glatt Pinakone gebildet. Die Rk. bietet ein Mittel, [illegible] zu erkennen, ob ein Keton seine Carbonylgruppe unmittelbar an einen aromatis[illegible] Kern gebunden enthält oder nicht. (J. pr. Chem. **51**. 691—92. 6/6. [Mai.] Gief[illegible]

FROMM.

C. A. Lobry de Bruyn, *Ammoniakderivat der d-Glucose.* Wasserfreie Glu[illegible] ist fast unl. in äthylalkoholischem NH_3, doch ll. in methylalkoholischem NH_3; G[illegible] cosehydrat ist noch löslicher (10 ccm methylalkoholisches NH_3 lösen bis 10 g [illegible] Hydrats). Die filtrierte Lsg. setzt binnen 4—5 Wochen reichlich feine Nadeln [illegible] welche zu halbkugeligen Gebilden verwachsen. Der Körper, vorläufig *d-Glucosa*[illegible] $C_6H_{13}NO_5$, genannt, läfst sich leicht aus Methylalkohol (95—90%ig) umkrystallisi[illegible] bei Vermeidung längeren Kochens, weifse Nadeln, F. 127—128°, unter Aufblähen [illegible] Bräunung, unl. in organischen Solvenzien. Die Verb. ist kein Aldehydammoni[illegible] ist isomer mit Chitosamin, Isoglucosamin und Acrosamin; mit SS. giebt sie kei[illegible] Salze, sondern wird schon durch verd. SS. bei gewöhnlicher Temperatur gespalten i[illegible] NH_3 und Glucose. $[\alpha]_D = 19{,}5°$. Durch W. wird d-Glucosamin bei gewöhnlich[illegible] Temperatur nur wenig zers.; an der Luft wird es unter Wasseraufnahme und NH_3 [illegible] Verlust sirupös. Aus einer Lsg. von Glucose in konz. wss. NH_3 liefs sich kein Gl[illegible] cosamin erhalten, obwohl die Abnahme von $[\alpha]_D$ dieser Lsg. auf seine Bildung deut[illegible] Wird das Glucosamin mit absolutem Methylalkohol mehrere Stunden gekocht, [illegible] scheidet es sich beim Erkalten nicht mehr ab; wird zu der Fl. allmählich Ä. zu[illegible] geben, so bildet sich ein krystalliner Nd. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**. 98—[illegible] März. Amsterdam.)

SCHMITZ-DUMONT.

C. A. Lobry de Bruyn, *Darstellung von Hydrazinhydrat* läfst sich auch ohn[illegible] Anwendung des kostspieligen App. aus Ag, welchen CURTIUS u. SCHULTZ verwende[illegible] in folgender Weise erreichen: Hydrazinsulfat oder das hieraus mittels $BaBr_2$ g[illegible] wonnenen Bromid werden in konz. Lsg. mit der berechneten Menge höchst ko[illegible] KOH-Lsg. versetzt, die Lsg. mit dem gleichen Volum A. vermischt, von dem au[illegible] geschiedenen K_2SO_4, bezw. KBr abgesaugt und der A. abdestilliert, bis die Tempe[illegible] ratur der Fl. auf 108° gestiegen ist. Die erkaltete Lsg. wird von einer weiteren Men[illegible] ausgeschiedenem KBr abfiltriert und bis 118° bei gewöhnlichem Druck, dann b[illegible] 121—122 mm fraktioniert. Die ersteren Fraktionen enthalten 15—52% Hydrazi[illegible] hydrat, die bei vermindertem Druck zwischen 72 und 74° destillierenden 77—97,5%[illegible] Diese letzteren werden mit einer zur Bindung des W. hinreichenden Menge Ba[illegible] versetzt, wobei starke Erhitzung eintritt. Die abgekühlte Fl. wird mit etwa de[illegible] gleichen Volum absolutem A. gemischt, filtriert und bei 125—121 mm Druck fraki[illegible] niert; bei 73° destilliert eine Fl. mit 99,7% Hydrazinhydrat **frei von Si.** Die Au[illegible] beute ist allerdings gering. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**. 82—84. Januar. Amsterda[illegible]

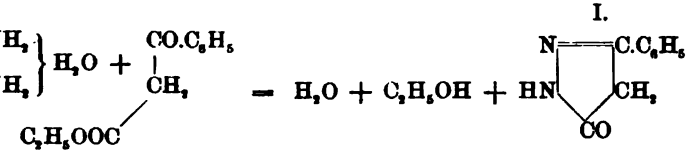
SCHMITZ-DUMONT.

C. A. Lobry de Bruyn, *Über Hydrazinhydrat.* Die Base zeigte K_{16}. 47°. Ei[illegible] etwa 23%ige wss. Lsg. 7 Stdn. am Rückflufskühler gekocht, enthielt weder NH_4OH noch NH_3 (mögliche Spaltung $N_2H_6O = NH_4OH + NH_3$). An CO_2-freier Luf[illegible] oxydiert sich die Base allmählich unter Gasentwicklung; sie löst leicht NaOH, KOH und Salze, z. B. KBr, KJ, KCy, $(NH_4)_2SO_4$, BaN_2O_6, $MgSO_4$; NH_3, NaCl, KNO_3 und PbN_2O_6 sind weniger l. in ihr; swl. K_2CO_3 und Na_2HPO_4; unl. K_2SO_4, $ZnSO_4$ und $CoSO_4$. Beim Verdünnen trübt sich die Lsg. des $MgSO_4$, die des PbN_2O_6 giebt einen Nd. Über Hg mit O in Berührung, oxydiert sich die Base, ohne dafs Änderung des Gasvolums eintritt: $N_2H_6O + O_2 = N_2 + 3H_2O$. Mit S reagiert die

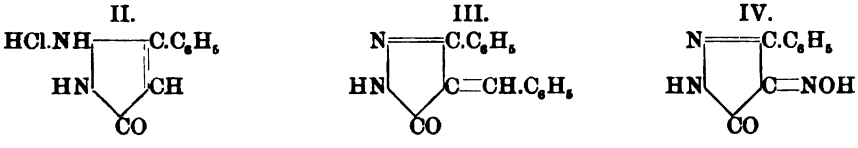
Base leicht unter Entweichen von N und Bildung einer braunroten, ein Sulfür enthaltenden Lsg., aus welcher durch Wasserzusatz S ausgeschieden wird. Eine 23%ige wss. Lsg. des Hydrazins mit S gekocht, färbte sich rotbraun und entwickelte H_2S, durch W. wurde aus ihr kein S gefällt. P löst sich langsam in der Base, dieselbe gelb, rot, endlich braunviolett und schwarz färbend, dabei tritt schwacher Geruch nach PH_3 auf; W. fällt aus der Lsg. braune Flocken. Na entwickelt mit Hydrazinhydrat unter Erwärmung H u. NH_3; beim Abkühlen setzt die Fl. einen krystallinen Körper, (N_2H_5ONa?), l. in W. und A., ab; die wss. Lsg. dieser Substanz giebt die Hydrazin-Rkk. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**. 85—88. Januar. Amsterdam.)

SCHMITZ-DUMONT.

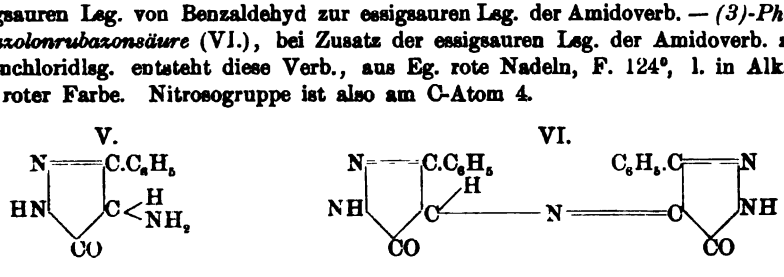
R. v. Rothenburg, *Synthetische Versuche in der Pyrazolreihe.* (II. Teil. Forts. von **95**. I. 684.) I. *(3)-Phenylpyrazolon und seine Derivate.* Durch Mischen von 50 g Hydrazinhydrat mit 192 g Benzoylessigester, Zusatz von 3 Tln. A. und nachfolgendem ½-stünd. Erhitzen auf dem Wasserbad entsteht nach der Gleichung:



das *Phenylpyrazolon* (Formel I), aus Alkohol farblose Blättchen, F. 236°. — Ammoniumsalz läßt sich nicht gewinnen, da beim Eindampfen zers. — Na-Salz, weißes Pulver. — Ca-Salz, körnige Krystalle. — (3)-Phenylpyrazolonchlorhydrat (II.), durch Lösen von Phenylpyrazolon in h. konz. HCl und Abkühlen erhalten, F. 196°. — *(4)-Benzal-(3)-phenylisopyrazolon* (III.), durch Erhitzen der Komponenten auf 120°. — *(4)-Isonitroso-(3)-phenylpyrazolon* (IV.), gelbe Nadeln, F. 188°, giebt nicht die LIEBERMANN'sche Rk. Silbersalz, rote Krystalle, bei 242° zers. Äthylester, durch Kochen des Ag-Salzes mit C_2H_5J, Krystallkrusten, F. 153°. Acetylester, gelbe Nadeln, F. 82°. Benzoylester, rote Körner, F. 142°.



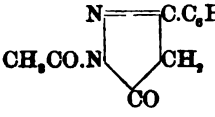
(4)-Amido-(3)-phenylpyrazolon (V.), durch Reduktion der Isonitrosoverb. mit Eg. und Zinkstanb, leicht oxydierbar. Benzalamidoverb. bildet sich bei Zusatz einer essigsauren Lsg. von Benzaldehyd zur essigsauren Lsg. der Amidoverb. — *(3)-Phenylpyrazolonrubazonsäure* (VI.), bei Zusatz der essigsauren Lsg. der Amidoverb. zu h. Eisenchloridlsg. entsteht diese Verb., aus Eg. rote Nadeln, F. 124°, l. in Alkalien mit roter Farbe. Nitrosogruppe ist also am C-Atom 4.



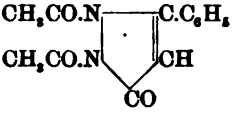
(1)-Acetyl-(3)-phenylpyrazolon (VII.), durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid gewonnen, Blättchen, F. 122°, leicht verseifbar. Ag-Salz desselben, käsiger Nd. — *(1.2)-Diacetyl-(3)-phenylisopyrazolon* (VIII.), entsteht beim Acetylieren (Kochen) mit

überschüssigem Anhydrid, bildet kein Ag-Salz, Nadeln, F. 86°, schwerer ve
als Monoacetylverb.

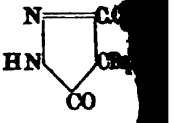
VII.



VIII.

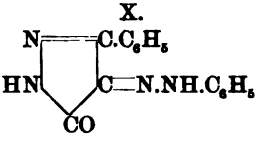


IX.

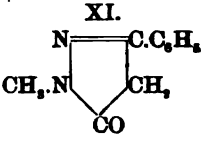


Dibrom-(3)-phenylpyrazolon (IX.), durch Bromieren von Phenylpyrazolon in
gelbe Blättchen, F. 189°, gegen Eisenchlorid beständig. — (3)-Phenylpyrazolon-
azobenzol (X.), Eintragen von diazotiertem Anilin in alk. Lsg. von (3)-Phenylpyra
Fällen mit Eg. u. Umkrystallisieren aus A., rote Krystalle, F. 207,5°, l. in Alk
und Eg. Acetylprod. desselben, gelbe Nadeln, F. 199°. Benzalverb., F. 131°, l.
h. A. — *(1)-Methyl-(3)-phenylpyrazolon* (XI.), bildet sich beim Erhitzen von Ph
pyrazolon, Methylalkohol und CH_3J auf 100° (Rohr), derbe Krystalle, F. 207°.
(4)-Methyl-(3)-phenylpyrazolon, in geringer Ausbeute bei Einw. von CH_3J auf
alk. methylalkoh. Lsg. von Phenylpyrazolon, F. 138°.

X.

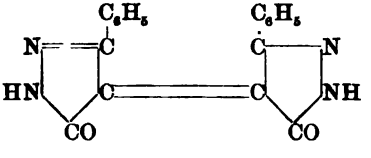


XI.

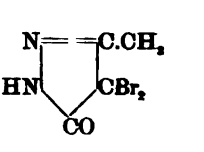


Durch Reduktion des Phenylpyrazolons entstand nicht ein β-Phenyla
akrylsäureamid, was für das Vorhandensein eines echten Pyrazolonringes sp
— Bei Oxydation des Phenylpyrazolons mit $KMnO_4$ in saurer oder alk. Lsg.
stand nur Benzoës., in neutraler Lsg. Phenylimidoessigs., F. 59°, dessen Konsti
durch Überführen in Phenylhydrazonbenzoylameisens., $C_6H_5.NH.N>C.COOH$,
gestellt wurde. — *(3)-Phenylpyrazolonblau* (XII.). entsteht bei Einw. sd. Eisenchl
lösung auf Phenylpyrazolon als violettblauer Nd. — Diese Verb. verhält sich
Benzalverb. wie das Indigoblau zum Indigonid.

XII.



XIII.

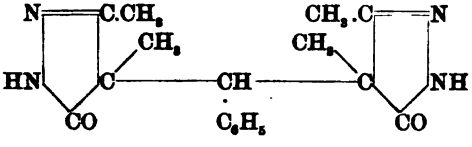


II. *Derivate des (3)-Methylpyrazolons. (4)-Dibrom-(3)-methylpyrazolon* (Curt
95. I. 205) (XIII.), wie das Phenylderivat dargestellt, F. 182°. — *(3)-Methylpyr
lon-(4)-azobenzol* (vergl. Phenylderivat), rote Nadeln, F. 197°. — *(1.2.3)-Trim
pyrazolon*, entsteht beim Erhitzen von 3-Methylpyrazolon mit CH_3J und Met
alkohol, bildet mit Diazosalzen einen basischen Farbstoff. — *Oxydationsversuche
(3)-Methylpyrazolon.* Bei Einw. von so viel $KMnO_4$, daſs die CH_3-Gruppe
COOH-Gruppe oxydiert werden kann, entsteht quantitativ Brenztraubensäure ne
geringer Menge Pyrazolon-(3)-carbonsäure.

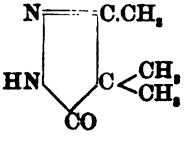
III. *(3.4)-Dimethylpyrazolon und seine Derivate.* Durch Einw. von CH_3J
KOH auf die methylalkoh. Lsg. von Methylpyrazolon entsteht *(3.4)-Dimethylpy
azolon*, derbe Blättchen, F. 249°. Dasselbe Prod. bildet sich bei Einwirkung von
Hydrazinhydratlsg. auf Methylacetessigester. — *(4)-Benzal-bis-(3.4)-dimethylpyrazol*

(XIV.), rotgraues Pulver, F. ca. 129°, in gewöhnlichen Lösungsmitteln swl. — *1.2-Diacetyl-(3.4)-dimethylisopyrazolon*, feine Nadeln, F. 44°. $AgNO_3$ bildet keinen Nd. — *(3.4)-Dimethyl-(4)-nitrosopyrazolon*, F. 214°, bildet gelbes Ag-Salz. — *(3.4)-Dimethylpyrazolon-(4)-azobenzol*, F. 188°, leicht zers. — *Oxydation des (3.4)-Dimethylpyrazolons*, mit $KMnO_4$ wurde eine Base, F. 225°, erhalten, beim Erhitzen unter Abspaltung einer öligen Base zers.

XIV.



XV.



IV. *(3.4.4)-Trimethylpyrazolon nebst Derivaten* (XV.). Trimethylpyrazolon wurde durch Erhitzen von Dimethylacetessigester mit 1 Mol. Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad erhalten, wenig reaktionsfähiges Prod. Durch Acetylieren entsteht das (1)-Acetyl-(3.4.4)-trimethylpyrazolon, aus A. mit F. 168° krystallisierend. — Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht dieselbe Verb. wie aus dem Dimethylpyrazolon. (J. pr. Chem. **52**. 23—44. 6/7.) Hesse.

P. van Romburgh, *Über einige Verbindungen des symmetrischen Trinitrobenzols.* Das nach Hepp (**83**. 52) dargestellte Trinitrobenzol wurde von dem isomeren 1,2,4- und unverändertem Dinitrobenzol bequem durch die Schwerlöslichkeit seines Additionsprodukt mit Dimethylanilin in A. getrennt. Verfasser beschreibt folgende Additionsprodd.: *Trinitrobenzol* und *Brucin*, $C_{23}H_{26}N_2O_4 + C_6H_3(NO_2)_3$, feine, braunrote Nadeln, F. 158° unter Zers., erhalten aus den h. gemischten alkoh. Lgg. der Komponenten bei Anwendung eines Überschusses an Brucin. — Strychnin, Morphin, Chinin, Chinidin, Hydrastin geben keine Additionsprodd.; mit Daturin, Carpain, Codeïn wurden rote Lgg., doch keine reinen Körper erhalten.

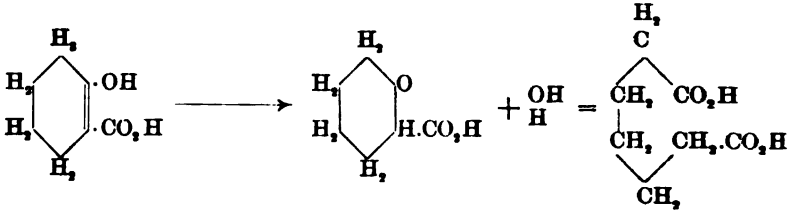
Trinitrobenzol und *Indol*, $C_8H_7N + C_6H_3(NO_2)_3$, schöne, goldgelbe Nadeln, F. 187°; erhalten analog der vorhergehenden Verb.; die alkoh. Lg., mit Benzidin versetzt, giebt schwarze Krystalle einer Verb. aus *Benzidin* und *Trinitrobenzol*. — *Trinitrobenzol* und *Scatol*, feine, rote Nadeln, F. 183°, wl. in A. — *Trinitrobenzol* und *Pyrrol*, $C_4H_5N + C_6H_3(NO_2)_3$, lange, gelbe Nadeln, F. 95°, verliert an der Luft sowie in Berührung mit A. Pyrrol; erhalten durch Erhitzen der Komponenten mit wenig A. — Trinitrobenzol u. Derivate des Pyridins. Pyridin und Chinolin gaben kein Additionsprod.; Piperidin giebt unter Temperaturerhöhung eine dunkelrote, harzige Masse. Nikotin in alkoh. Lg. giebt mit Trinitrobenzol eine rote Färbung; Nikotin, direkt mit der Nitroverb. erhitzt, löst dieselbe mit violettroter Farbe, ohne daſs eine Rk. bemerkbar ist. Das Piperidin wirkt wahrscheinlich analog dem Phenylhydrazin reduzierend auf das Trinitrobenzol. — *Trinitrobenzol* und *Nitromethyl-m-phenylendiamin*, $C_6H_3NO_2.NH_2.N(CH_3)_2 + C_6H_3(NO_2)_3$, feine, ziegelrote Nadeln, F. 130°, erhalten durch Eindampfen der alkohol. Lg. der Komponenten. — *Trinitrobenzol* und *Nitrotrimethyl-m-phenylendiamin*, $C_6H_2NO_2.NHCH_3.N(CH_3)_2 + C_6H_3(NO_2)_3$, kleine, rote Nadeln, F. 144°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**. 65—70. Januar. Buitenzorg.) Schmitz-Dumont.

P. Friedländer, *Über Nitrochinon.* Durch Zers. von m-Nitrodiazobenzolimid mit H_2SO_4 entsteht Nitroamidophenol ($NH_2 : NO_2 : OH = 1 : 3 : 4$). Aus dem letzteren entsteht durch vorsichtige Oxydation mit Kaliumdichromat und H_2SO_4 bei 20—25° *Nitrochinon*, fast unl. in k. W., swl. in sd. W., wl. in Ä., Lg., Bzl., ll. in A., Aceton, Eg., Chlf., welches sich bei 206° zers. und mit Anilin und A. *Diamido-*

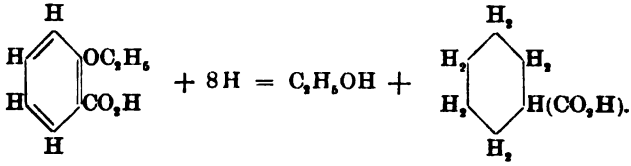
nitrochinon, F. 260°, liefert. — Vf. gelingt es ebensowenig, wie v. RICHTER, Nitrobenzol nach den Angaben von ETARD Nitrochinon zu erhalten. (Ber. D. chem. Ges. **28**. 1386—88. 24/6. [7/6.] Karlsruhe. Techn. Hochsch. Chem. Lab.) FROMM.

Alfred Einhorn und **J. S. Lumsden**, *Über die Reduktion der Phenolcarbonsäuren.* (Erste Abhandlung.) Der Reduktionsvorgang bei Carbonss. aromatischer KW-stoffe vollzieht sich nach v. BAEYER u. a. so, daſs gradatim Di-, Tetra- u. Hexahydroderivate entstehen, und zwar gelingt es, den Prozeſs in einer dieser Phasen festzuhalten. Von Oxyss. der aromatischen Reihe gelang es ebenfalls, eine in alkal. Lsg. zu reduzieren (v. BAEYER und TUTEIN; v. BAEYER und NOYES), doch blieben die Versuche zur Red. von Phenolcarbonss. vereinzelt. Die von EINH. begonnenen und von Vffn. weiter geführten Unterss. zeigten, daſs zahlreiche Phenolcarbonss. mittels Natrium in äthyl- und amylalkoh. Lsg. verändert werden und andere SS. übergehen. Die Natur letzterer ist von der Konstitution der angewandten Phenolcarbonss. abhängig, so zwar, daſs die m-Phenolcarbonss. fast ausnahmslos in m-Oxyhexamethylencarbonss. übergehen, während die meisten o-Phenolcarbonss. zu basische SS. der Pimelinsäurereihe liefern.

Reduktion der Salicylsäure und ihrer Derivate. Natrium (10 g) in Amylalkohol (50 g) werden zum Sd. erhitzt und hierzu mittels Tropftrichter Salicylsäurelsg. (5 g in 100 g Amylalkohol) gegeben. Ist das Natrium verbraucht, so gibt man weiter 7—10 g nach und nach hinzu. Die Temperatur der Reaktionsmasse soll nicht über 160—170° steigen. Das sich zuerst ausscheidende salicylsaure Salz geht wieder in Lsg., und es resultieren *Pimelinsäure*, $C_7H_{12}O_4$ (F. 105°, rhomb. Prismen aus W.) und ein noch nicht näher untersuchtes sauer reagierendes Öl. Die Rk. verläuft wahrscheinlich so, daſs sich die Tetrahydrosalicylsäure zunächst in ihre tautomere Form, die o-Ketohexamethylencarbonsäure, umlagert, und diese dann hydrolytisch gesprengt wird:

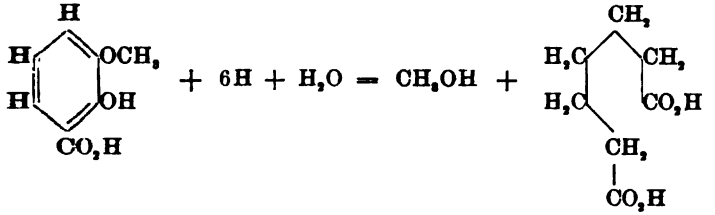


Die Äthylsalicylsäure liefert bei der Reduktion neben etwas Pimelinsäure *Hexahydrobenzoësäure* nach der Gleichung:

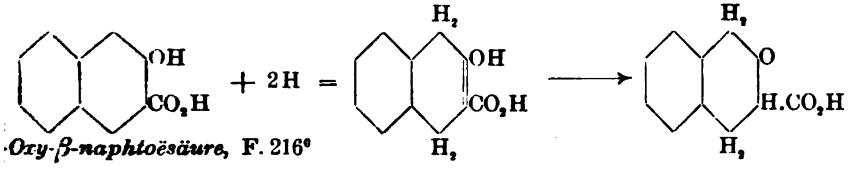


Bei der Reduktion des Hexamethylencarbonsäureesters in sd. Amylalkohol mit Na resultiert *Pimelinsäure.*

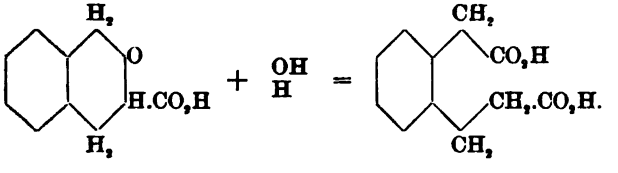
Reduktion der Guajacolcarbonsäure. (Nach Versuchen von A. MEYERBERG.) Dieselbe ergab neben Spuren eines braunen Öles *Pimelinsäure* (F. 105° farblose, rhombische Tafeln aus W.) nach der Gleichung:

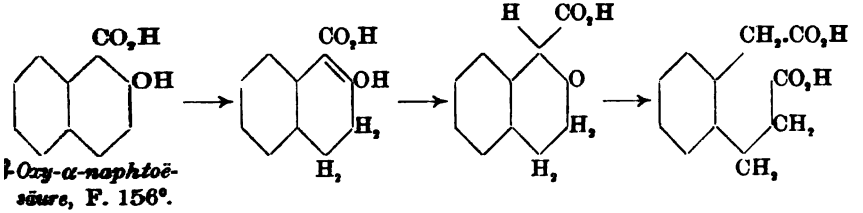


Reduktion der β-Naphtolcarbonsäuren. Die α-Naphtolcarbonsäure wird rch Natrium in sd. amylalkoh. Lsg. nicht reduziert, dagegen ist dieses leicht bei n beiden β-Naphtolcarbonsäuren der Fall, welche in ein und dieselbe Säure, nämh in *Phenylenessigpropionsäure*, $C_{11}H_{12}O_4$ (F. 139°, Büschel von farblosen, hexaualen Prismen, ll. in A., Ä.), übergeführt werden. Diese Vorgänge lassen sich rch folgende Gleichungen ausdrücken:



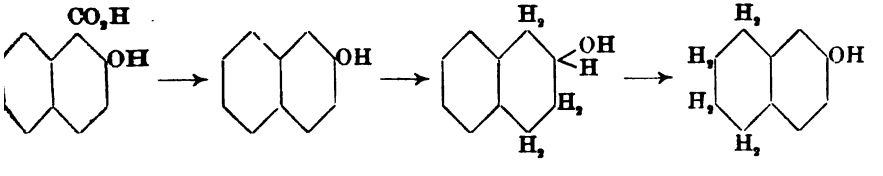
Oxy-β-naphtoësäure, F. 216°





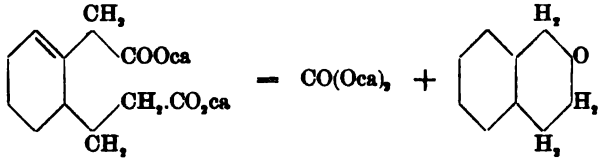
β-Oxy-α-naphtoësäure, F. 156°.

Ein anderer Teil der β-Oxy-α-naphtoësäure giebt bei dem Prozeſs CO_2 unter Bildung von β-Naphtol ab, welches in ac. und ar. Tetrahydronaphtol übergeht:



Derivate der *Phenylenessigpropionsäure*. 1. *Calciumsalz*, $C_{11}H_{10}O_4Ca$, farblose, viereckige Prismen aus W. — 2. *Silbersalz*, $C_{11}H_{10}O_4Ag_2$, weiſser, amorpher Nd. — 3. *Diäthylester*, $C_{15}H_{20}O_4$ (K. 210—212° bei 40 mm, dickes, farbloses, angenehm riechendes Öl). — 4. Nitrophenylessigpropionsäure, $C_{11}H_{11}O_6N$ (F. 172°, glänzende, farblose Blättchen aus h. W. — 5. *β-Ketotetrahydronaphtalin* (K. 140—145° bei 40 mm; farbloses, stark lichtbrechendes Öl; nach Bamberger und Voss, K. 138°

bei 16 mm), erhalten durch trockene Dest. des phenylenessigpropionsauren Calciums nach der Gleichung:



Das β-Ketotetrahydronaphtalin geht beim langsamen Eintropfen in sd. verd. Salpetersäure unter heftigem Aufschäumen anscheinend in Phenylendiessigsäure über. Aus den Unterss. ergiebt sich, dafs in allen Fällen, in welchen Na eine o-Phenolmonocarbonsäure in sd. alkoh. Lsg. angreift, dieselbe aufgespalten und in eine zweibasische Säure von gleicher Kohlenstoffanzahl übergeführt wird. Die Kalksalze dieser Dicarbonsäuren bilden bei der trockenen Destillation cyklische Ketone, die Campher. (Liebig's Ann. **286**. 257—77. 18/6. [1/5.] München. Chem. Lab. d. k. Akad. d. Wiss.)
Wachter.

C. A. Lobry de Bruyn, *Mitteilungen zur Kenntnis der aromatischen Nitroverbindungen. VII. Natrium u. die kaustischen Alkalien in ihrem Verhalten zu einigen mehrfach nitrierten Körpern.* Vf. erhitzte die drei Dinitrobenzole, Trinitrobenzol, Trinitrotoluol u. Trinitroxylol (Stellung der NO_2 in den Tri-Verbb. 1,3,5) in wasserfreiem Bzl. und Xylol mit Na zum Kochen, ohne dafs die erwartete Ersetzung eines zwischen zwei NO_2-Gruppen befindlichen H durch Na eintrat. Trinitrobenzol, in methylalkoh. Lsg. mit einigen Tropfen einer wss. KOH-Lsg. versetzt, schied nach einigen Minuten eine beträchtliche Menge roter, grünen Metallglanz zeigender Krystalle aus, wahrscheinlich ein Additionsprodd. $C_6H_3(NO_2)_3 + KOH$. Mit W. übergossen, lösen sich die Krystalle ein wenig und zers. sich schnell unter Verwandlung in ein braunes Pulver (Tetranitroazoxybenzol), während KNO_2 in Lsg. geht. Diese Umsetzung beruht auf der vom Vf. bereits aufgeklärten Rk. zwischen Trinitrobenzol und wss. Alkali (**95**. II. 553. 554). Mit NaOH konnte kein analoges Additionsprod. erhalten werden. Vf. erklärt dies aus der weit höheren Löslichkeit der entsprechenden Na-Verb. Auf Bildung und Wiederzersetzung derartiger Additionsprodd. führt Vf. nunmehr das Auftreten und Verschwinden roter Färbungen bei Einw. von Alkali auf mehrfach nitrierte Verbb. zurück (s. V. Meyer **95**. I. 34). (Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**. 89—94. Februar. Amsterdam.) Schmitz-Dumont.

C. A. Lobry de Bruyn, IV. *Einfluſs der Methylgruppe auf die Eigenschaften der Nitrogruppen.* In symmetrischem Trinitrobzl. wird durch Behandeln mit einer Lsg. von Na in Methyl- oder Äthylalkohol eine Nitrogruppe leicht durch die Oxymethyl-, bezw. Oxyäthylgruppe ersetzt. Trinitrotoluol und Trinitroxylol führten unter gleichen Bedingungen zu amorphen, braunen Prodd., wahrscheinlich durch Reduktion entstandene Komplexe Azoxyverbb. Sie sind l. in W., geben mit SS. und Metallsalzen amorphe, braune Ndd.

Analog wird bei m-Dinitrotoluol durch die Methylgruppe die Rk. variiert, welche zwischen m-Dinitrobzl. und KCy in alkoh. Lsg. eintritt (**94**. II. 553), es entsteht nicht das Homologe der Verb. $C_6H_3.OR^1.CN^3.NO_2^5$, sondern amorphe, braune Substanzen, l. in W., welche mit SS. und Metallsalzen braune, amorphe Ndd. geben (Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**. 95—97. März. Amsterdam.) Schmitz-Dumont.

P. Friedländer u. W. Schreiber, *Über einige Derivate des Anthranils.* Durch die Unterss. von E. Bamberger über aromatische Hydroxylaminderivate sind Vff. veranlafst, das Anthranil nicht als das Anhydrid der Anthranils., vielmehr als das

des isomeren Phenylhydroxylaminaldehyds zu betrachten, und erteilen daher neuerdings dem Anthranil die Formel $C_6H_4<\overset{CH}{\underset{N-}{\cdot}}>O$. Die Bildung von Anthranilen aus substituierten o-Nitrobenzaldehyden ist eine allgemeine; auch andere Reduktionsmittel an Stelle von Zinn und Eg. veranlassen diese Rk., insbesondere auch Zinkstaub und Eg. Aus Dichlor-o-nitrobenzaldehyd erhalten Vff. so *Dichloranthranil* (Cl : C : N : Cl = 1 : 2 : 3 : 4), F. 96—97°, welches mit Dampf flüchtig, wl. in W. ist und durch heiſse verd. NaOH in *Dichloranthranilsäure*, F. 152°, übergeführt wird. Ebenso wird Nitromethyloxybenzaldehyd, F. 102°, in *m-Methoxyanthranil*, ein Öl, übergeführt, dessen Quecksilberchloriddoppelverb. bei 185° schm. Aus Nitropiperonal entsteht analog *Methylendioxyanthranil*, F. 110,5°, dessen Quecksilberdoppelverb. bei 238° schm., und welches durch Erwärmen mit NaOH in Methylendioxyanthranilsäure, F. 203°, übergeführt wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1382—86. 24/6. [7/6.] Karlsruhe. Techn. Hochsch. Chem. Lab.) FROMM.

H. L. Wheeler, *Über die Einwirkung von Benzimidomethyläther auf aromatische o-Verbindungen.* Benzimidomethyläther, $C_6H_5.C<\overset{NH}{OCH_3}$, wurde durch Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz des Benzamids dargestellt; lichtgelbes Öl, welches auch bei —30° nicht erstarrt und durch W. unter Abspaltung von Methylalkohol in Benzamid übergeführt wird. Mit o-Amidophenol reagiert der Benzimidoäthyläther nach der Gleichung:

$$C_6H_5.C<\overset{NH}{OCH_3} + \overset{H_2}{H}\overset{N}{O}>C_6H_4 = C_6H_5.C<\overset{N}{O}>C_6H_4 + CH_3.OH + NH_3$$

unter Bildung von *Benzenyl-o-amidophenol*, F. 103°, ohne daſs das erwartete Oxyamidin, $C_6H_5.C<\overset{NH}{NH.C_6H_4.OH}$, entsteht. Das Benzenyl-o-amidophenol entsteht auch durch Destillation von o-Amidophenol mit Benzamid oder mit Benzonitril. Das aus o-Amidothiophenol und Benzimidomethyläther erhaltene *Benzenyl-o-amidothiophenol*, $C_6H_5.C<\overset{N}{S}>C_6H_4$, hat F. 114—115°. Aus Phenylendiamin entsteht in analoger Weise *Benzenyl-o-phenylendiamin*, $C_6H_5.C<\overset{N}{NH}>C_6H_4$, F. 280°. *Benzenyl-o-tolylendiamin* hat F. 238—240°. (Amer. Chem. J. **17**. 397—403. Juni. University of Chicago.) BODL.

G. Perrier, *Doppelverbindungen von Fettnitrilen und aromatischen Nitrilen mit Aluminiumchlorid.* Während die früher untersuchten Verbb. (**95**. I. 1115) mit Al_2Cl_6 nur eine Verb. bilden, geben die Nitrile mehrere. — *Cyanwasserstoffsäure.* 1. Ohne Lösungsmittel. Al_2Cl_6 l. sich in wasserfreier CNH unter Wärmeentwicklung auf (abgekühlt). Die entstehende weiſse Masse, welche schnell auf trockenen, porösen Platten abgesaugt in Form mikroskopischer Krystalle von der Formel $4HCN.Al_2Cl_6$ gewonnen wird, ist unl. in CS_2 und Lg., mit W. zers. unter Entw. von CNH. — 2. Unter Anwendung von CS_2 als Lösungsmittel bildet bei 14—15° die CNH mit Al_2Cl_6 ein weiſses, krystallinisches Pulver, $2HCN.Al_2Cl_6$. — *Acetonitril.* 1. Ohne Lösungsmittel, entsteht auf gleiche Weise, wie vorher beschrieben, die Verb. $4CH_3.CN.Al_2Cl_6$, F. 50—55°, bei 60° zers. — 2. Mit CS_2 als Lösungsmittel. Durch Kochen und Abkühlen der Mischung entsteht ein weiſses Pulver, $2CH_3CN.Al_2Cl_6$, F. 104—105°, bei 110° zers., an der Luft veränderlich. — 3. Bei der Einw. von Wärme auf die vorstehende Verb. geht bei 360° ein unter Zers. sd., in der Vorlage krystallinisch erstarrendes Prod. von der Formel $CH_3CN.Al_2Cl_6$ über, F. 145 bis 149°, an der Luft veränderlich. — *Propionitril* bildet mit Al_2Cl_6 die Verbindung

$4C_2H_5CN.Al_2Cl_6$, F. 58—60°, hexagonale Tafeln, aus welcher Doppelverb. mittels W. das Propionitril regeneriert werden kann. Unter Anwendung von CS_2 als Lösungsmittel entsteht $2C_2H_5CN.Al_2Cl_6$, feine Nadeln, F. 70—80°, unl. in CCl_4. Bei der Dest. dieser beiden Verbb. wurde ein der Formel $C_2H_5CN.Al_2Cl_6$ entsprechendes kryst. Prod., F. 95°, erhalten.

Benzonitril liefert, in gleicher Weise behandelt, die Doppelverbb. $4C_6H_5CN.Al_2Cl_6$, F. 75°, und $2C_6H_5CN.Al_2Cl_6$, F. 85°. Das durch Dest. dieser beiden Verbb. gewonnene Prod. $C_6H_5CN.Al_2Cl_6$, hat F. 103—105°. — Entsprechende Verss. wurden mit Cyan und Cyanchlorid angestellt. Die Formeln der gewonnenen Verbb. sind nicht angegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1423—26. [24/6.*] Lab. d. Fak. d. Wiss. in Caen.) HESSE.

W. G. Mixter, *Über einige Axo- und Aximidoverbindungen.* Durch Reduktion von Benzoyl-m-nitro-p-toluid mit Zink und NH_3 wurde *Benzoyl-m-axo-p-toluid*, $(C_6H_3.CH_3.NH.C_7H_5O.N)_2$, dargestellt; fast unl. in A., F. 242°. *Acetyl-m-axo-o-toluid* ist in A. fast unl. und schm. nicht bei 310°. *Benzoylaxoxylid* ist wl. in h. A. und zers. sich bei 280—290°, ohne zu schmelzen. Azoxyverbb. als Zwischenprodd. der Reduktion schieden sich bei der Darst. dieser Verbb. nicht aus, was wahrscheinlich daran liegt, daſs sie l. sind und sofort weiter reduziert werden. *Benzoylaximidotoluol*, $C_6H_3.CH_3.N : N.NC_7H_5O$, wurde durch Einleiten von nitrosen Dämpfen in eine sehr verd. Lsg. von salzsaurem Benzoyl-m-nitro-p-toluid ausgefällt; weiſse Nadeln, in A. ll., F. 125°. *Benzoylaximidoxylol* wurde aus Benzoyldiamidoxylol u. Kaliumnitrit in salzsaurer Lsg. erhalten; F. 111°. Aus demselben wurde durch Behandlung mit h. HCl *Aximidoxylol* bereitet; F. 186°. (Amer. Chem. J. **17**. 449—53. Juni. Yale University.) BODLÄNDER.

W. B. Shober und **H. E. Kiefer**, *Über die Einwirkung gewisser Alkohole auf m-Diazobenzolsulfonsäure.* Zur Darst. der S. wurde Benzolsulfons. mit HNO_3 in ein Gemisch der drei Nitrosulfonss. übergeführt, u. diese wurden durch fraktionierte Krystallisation der Sulfonamide getrennt, da die Bariumsalze schlecht krystallisierten. Das m-Nitrobenzolsulfonamid hat F. 161°, die o-Verb. F. 186° und die p-Verb. F. 131°. Durch Erhitzen mit HCl im geschlossenen Rohr auf 150° wurde das m-Sulfonamid verseift, die Säure durch Schwefelammonium reduziert und die Amidosulfonsäure wurde durch nitrose Dämpfe diazotiert. Methylalkohol giebt bei absoluten Drucken von 360—1560 mm Quecksilber sowohl Benzolsulfonsäure, als Methoxybenzolsulfons.; das Amid der ersteren hat F. 152°, das der letzteren F. 128°. Bei steigendem Druck nimmt die Menge der Methoxyverb. zu. Ähnlich verhalten sich Äthyl- und Propylalkohol. Bei der Behandlung der p-Diazobenzolsulfonsäure mit Alkoholen hatte SHOBER (**93**. II. 575) gefunden, daſs Äthyl- und Propylalkohol nur die Benzolsulfonsäure, Methylalkohol bei vermindertem Druck nur die Benzolsulfons., bei höherem Druck daneben die Methoxyverb. giebt. (Amer. Chem. J. **17**. 454—61. Juni. Lohigh Univ.) BODLÄNDER.

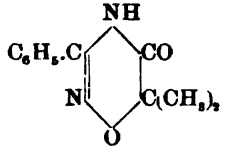
R. Walther, *Über die Konstitution der Diazobenzolverbindungen* (II. Mittlg.). Vf. verfolgt seine jüngst veröffentlichte Theorie, nach welcher dem Diazobenzol die Formel $C_6H_5N : NH : O$ u. dem Diazoamidobenzol die Formel $C_6H_5N : NH : N.C_6H_5$ zukommen soll, an einigen in der Litteratur bekannt gewordenen Beispielen. Mit dieser Theorie stimmen die Beobachtungen von MELDOLA und STREATFEILD, welche aus m-Nitrodiazobenzol und p-Nitranilin einerseits und aus p-Nitrodiazobenzol und m-Nitranilin denselben Körper erhielten, der bei der Zers. mit konz. HCl eine Mischung von p- und m-Nitranilin mit p- und m-Nitrochlorbenzol liefert. Noch beweiskräftiger sind die von den genannten Autoren an den alkylierten Diazoamidoverbb. gemachten Beobachtungen für die Theorie des Vfs. Diese alkylierten Verbb.

sind verschieden, je nachdem sie aus Alkylanilinen und Diazoverbb. hergestellt oder nach der Bildung der Diazoamidoverb. alkyliert sind. Die verschiedenen alkylierten Verbb. liefern auch verschiedene Spaltungsprodukte in Übereinstimmung mit der Theorie des Vfs. (J. pr. Chem. **51**. 581—84. 6/6. 22/5. Dresden. Techn. Hochsch. Organ.-chem. Lab.) FROMM.

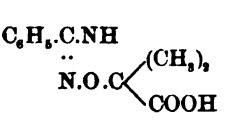
Eug. Bamberger, *Herrn Hantzsch's neueste Ansichten über Diazohaloide.* (XXII. Mittlg.: Über Diazokörper.) Vf. bekämpft eingehend, aber ohne neue Experimente, die Ansichten von HANTZSCH und verteidigt die Formel $C_6H_5N:N\dot{C}l$ für das Diazobenzolchlorid. (J. pr. Chem. **51**. 585—91. 6/6.) FROMM.

Alfred Werner u. F. Bial, *Über Hydroxylaminisobuttersäure.* Beim Erhitzen von Benzenylamidoxim mit Bromisobuttersäureester und alkoh. Alkali entstehen das Kalisalz, das Esoanhydrid und der Äthylester der Benzenylamidoximisobuttersäure neben etwas Dibenzenylazoxim. Der Äthylester der S. schm. bei 37—38°, ist ll. in Ä. und Bzl., wl. in A., unl. in Lg. und bildet ein Chlorhydrat, F. 154—155°. Das *Benzenylamidoximisobuttersäureesoanhydrid* (I.) ist das Hauptprod. obiger Rk., fällt aus alk. Lg. durch HCl, schm. bei 112°, ist unl. in W. und Lg., l. in A., Ä., Bzl. u. Alkali u. wird durch Erhitzen mit konz. HCl auf 120—130° in salzsaure α-Benzenylamidoximisobuttersäure, F. 182—185°, verwandelt. Durch Verseifung des Äthylesters mit berechneter Menge alkoh. KOH und vorsichtige Fällung der Lg. mit verd. HCl erhält man die freie *α-Benzenylamidoximisobuttersäure* (II.), F. 111—112°, deren Halogenhydrate durch Diazotierung in *α-Benzenylchloroximisobuttersäure* (III.), F. 81°,

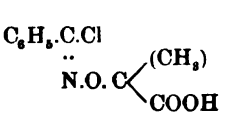
I.



II.



III.

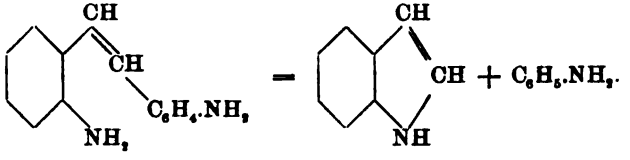


und *α-Benzenylbromoximisobuttersäure*, F. 80°, verwandelt werden können. Durch Einw. von Natriumalkoholat auf diese halogenisierten Prodd. entsteht Äthylbenzhydroximisobuttersäure; diese wird durch verd. HCl gespalten in Benzoësäureester und *α-Hydroxylaminisobuttersäure*, $(CH_3)_2C<^{ONH_2}_{COOH}$, F. 137°, welche aus ihrem Chlorhydrat, F. 160—162°, durch Silberoxyd und darauffolgende Behandlung mit H_2S in Freiheit gesetzt wird. Das Nitrat dieser S. schm. bei 140°, das Sulfat bei 185—188°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1374—79. 24/6. [6/6.] Zürich. Universitäts-Laboratorium.) FROMM.

Eduard Braun, *Über β-m-Tolyl-α-γ-diketohydrinden.* m-Xylalphtalid, $C_6H_4<^{C=CHC_7H_7}_{CO}>O$, wird durch Behandlung mit Natriummethylat in eine Natriumverbindung übergeführt, welche bei der Zers. durch SS. das *m-Tolyldiketohydrinden*, $C_6H_4(CO)_2.HC.C_7H_7$, F. 134—135° liefert, dessen Monohydrazon, $C_6H_4<^{C=N_2HC_6H_5}_{CO}>CHC_7H_7$, bei F. 167—168°, dessen Dioxim bei 222° schm. Mit Halogen in Chlf.-Lg. entstehen aus diesem Hydrindenderivat *Tolylbromdiketohydrinden*, $C_6H_4(CO)_2CBr.C_7H_7$, F. 88°, u. *Tolylchlordiketohydrinden*, F. 92—93°, welche beim Erhitzen mit Anilin das Tolyldiketohydrindenanilid, $C_6H_4(CO)_2C(NHC_6H_5)C_7H_7$, F. 172°, liefern. Erhitzt man

Tolyldiketohydrinden mit Benzoylchlorid, so entweicht HCl, und es entsteht *Tolylbenzoyldiketohydrinden*, $C_6H_4(CO)_2C<\begin{matrix}C_7H_7\\CO.C_6H_5\end{matrix}$, F. 112—113°, analog aus Phenyldiketohydrinden *Phenylbenzoyldiketohydrinden*, F. 168°. Diese zwei Triketone lassen sich nicht in Trioxime überführen. Durch salpetrige S. wird das Tolyldiketohydrinden in *Bistolyldiketohydrinden*, $\begin{matrix}C_6H_4(CO)_2C.C_7H_7\\C_6H_4(CO)_2C.C_7H_7\end{matrix}$, F. 203—205°, übergeführt. Das Natrium der Natriumverb. des Tolyldiketohydrindens kann gegen Alkyl mit Hilfe von Halogenalkyl ausgetauscht werden; so entstehen eine Methylverb., F. 97°, eine Äthylverb., F. 63—65°, eine Essigsäureäthylesterverb., F. 116—118°, und eine Benzylverb., F. 105 bis 106°. — Durch Kondensation von m-Tolylacetonitril mit Phtalsäureanhydrid entsteht *Cyan-m-xylalphtalid*, $C_6H_4\begin{matrix}C:C(CN).C_7H_7\\>O\\CO\end{matrix}$, F. 144°, welches mit rauch. HNO_3 ein Dinitroprod., F. 187—188°, liefert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1388—93. 24/6. [11/6.] Berlin. I. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

Johannes Thiele und **Otto Dimroth**, *Indol aus o-Diamidostilben*. Werden Base und Chlorhydrat des Diamidostilbens (cis oder trans) in molekularen Mengen im Vakuum auf 170—180° erhitzt, so erhält man quantitativ Indol:



Das zur Darstellung der beiden *o-Diamidostilbene* von BISCHOFF befolgte Verf. wurde verbessert. Zur Trennung der beiden Stereoformen des *Dinitrostilbens* hat sich die Krystallisation aus Epichlorhydrin vorteilhaft erwiesen. Trans-Dinitrostilben, F. 191—192°; cis-Dinitrostilben, F. 126°. Die Reduktion wird am besten mit einer mit HCl-Gas gesättigten Lsg. von Zinnchlorür in Eg. vorgenommen. Ausbeute 86% der Theorie. Trans-Diamidostilben, F. 168°; Chlorhydrat, F. 267° (2 Mol. H_2O). Cis-Diamidostilben, F. 123°; Chlorhydrat, F. 230°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1411—14. 24/6. [12/6.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) MEYER.

G. Bouchardat u. **Tardy**, *Über die von einem Rechts-Pinen, dem Eukalypten, abgeleiteten Alkohole*. Vff. haben von dem Rechts-Pinen, welches VOIRY aus dem Öl von Eucalyptus globulus gewonnen hatte, einige Derivate dargestellt. Zwei Proben des Eukalyptens hatten dieselbe Drehung: +34° 10′ u. 33° 40′, eine dritte war fast inaktiv: +0° 34′ (100 mm). Dieses war wahrscheinlich ein Gemisch der beiden aktiven KW-stoffe. Das Rechts-Pinen aus Eucalyptus globulus hat K. 156—157°, D_0. 0,870, D_{15}. 0,865, $[\alpha]_D = +39°$. Dieser KW-stoff bildete bei der Einwirkung von Ameisens. ein Formiat, aus welchem durch Verseifen kryst. Terpineol, F. 33 bis 34°, K. 218°, $[\alpha]_D = +88°$, gewonnen wurde. Durch Erhitzen mit Benzoës. wurde das Eukalypten teilweise in Terpinen oder Limonen verwandelt, teilweise in Benzoëster von r-Borneol u. eines optischen Isomeren, Isoborneol oder Fenchol, verwandelt. Das erhaltene Borneol zeigte nach mehrfachen Umkrystallisationen aus PAe. u. CS_2 F. ca. 13°, $[\alpha]_D = +18° 40'$. Der entsprechende Campher zeigte $[\alpha]_D = +31°$. Das Drehungsvermögen des Laurineencamphers verhält sich zu dem des Borneols aus Driobalanops wie 37 : 42. Das synthetische Borneol dürfte daher wohl noch andere Isomeren enthalten. Dasselbe wurde nochmals mit Benzoës. behandelt und verseift. Das regenerierte Borneol zeigte $[\alpha]_D = +25° 40'$, nach einer zweiten Behandlung

$[\alpha]_D = +25° 50'$. Der daraus gewonnene Campher hatte $[\alpha]_D = +30° 50'$ bis $+31°$. — Durch Oxydation des Camphers mit HNO_3 entstand ein Gemisch von gewöhnlicher Camphersäure mit racemischer Camphers. Die r-Camphers. zeigte F. 181°, $[\alpha]_D = +44°$. Die zweite Säure ist swl. in W., $[\alpha]_D = 0° 12'$ (alkoh. Lsg.), F. 203 bis 204°. — Anhydrid, F. 223°.

Das mit diesem Borneol zugleich entstehende *Isoborneol*, welches durch mehrfache Krystallisation u. Dest. gewonnen wurde, F. 45°, K. 198—200°, $[\alpha]_D = -10°$, zeigt mit Ausnahme der Linksdrehung alle Eigenschaften des aus dem Links-Pinen gewonnenen Isoborneols. Es bildet einen bei 0° festen, stark rechtsdrehenden Campher, welcher mit dem Fenchon WALLACH's identisch zu sein scheint. — Das inaktive Eukalypten lieferte ganz identische Derivate. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1417—20. [24/6.*].) HESSE.

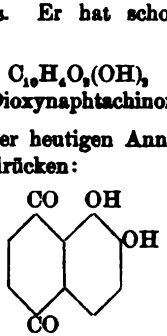
W. A. Noyes, *Camphersäure. Dritte Mitteilung.* (Vgl. **95**. I. 50.) Die Arbeit ist ihrem wesentlichen Inhalt nach mit derjenigen identisch, über welche **95**. I. 1028 berichtet worden ist. (Amer. Chem. J. **17**. 421—34. Juni. Rose Polytechnic Institute.) BODLÄNDER.

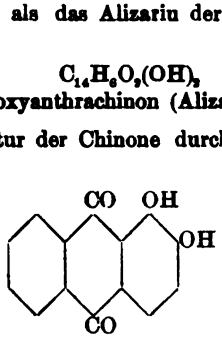
Wm. H. Hobbs, *Über die Krystallform des Borneols und Isoborneols.* Durch CARL G. HUNKEL hat der Vf. drei Proben von Borneol, resp. Isoborneol zur krystallographischen Unters. erhalten. Die aus Picea nigra und Abies balsamia erhaltenen Krystalle sind mit denen identisch, welche H. TRAUBE (vgl. BERTRAM und WALBAUM, **94**. I. 384) unters. hat, sind aber besser ausgebildet. Die Krystalle haben sämtlich rhomboedrischen Habitus; a : c ist 1 : 2,79, oder wenn man der von TRAUBE gemessenen Pyramide das Symbol 3R giebt, 1 : 0,93. Beobachtet wurden (0001), (3031), (8081), (10$\bar{1}$0), (20$\bar{2}$3), (40$\bar{4}$1). Die Doppelbrechung ist schwach negativ. Die Krystalle aus einer Terpentinöllsg. in Benzin haben a : c = 1 : 0,93, u. es wurde (0001), (30$\bar{3}$1), (80$\bar{8}$1), (10$\bar{1}$0) und (40$\bar{4}$1) gemessen. Dieselbe Substanz bildet auch Krystalle von rhombischem Habitus, an welchen die Flächen (0001), (50$\bar{5}$1), (50$\bar{5}$3), (10$\bar{1}$0), (20$\bar{2}$3) und (40$\bar{4}$1) gemessen wurden. Optisch stimmen die Krystalle von beidem Habitus überein; sie haben, wie das von TRAUBE untersuchte Isoborneol, stärkere Doppelbrechung, als das Borneol, sind aber optisch negativ, während TRAUBE positiven Charakter der Doppelbrechung angiebt. Es ist deshalb nicht gewiſs, ob der Körper aus Terpentinöl mit dem von BERTRAM und WALBAUM dargestellten Isoborneol identisch ist. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] **49**. 449—52. Juni. Univ. of Wisconsin.) BODLÄNDER.

C. Liebermann, *Über Naphtazarin.* Vf. präzisiert ZINCKE und SCHMIDT (**95**. II. 123) gegenüber seinen Anteil an der Aufklärung der Konstitution des Naphtazarins. Er hat schon 1872 die Verb. als das Alizarin der Naphtalinreihe bezeichnet:

$C_{10}H_4O_2(OH)_2$	$C_{14}H_6O_2(OH)_2$
Dioxynaphtachinon	Dioxyanthrachinon (Alizarin).

Unter der heutigen Annahme der Ketonnatur der Chinone durch folgende Formeln auszudrücken:

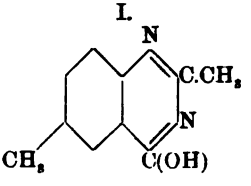


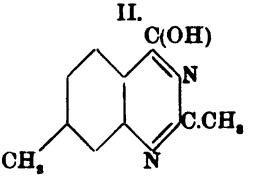


ZINCKE u. SCHMIDT bestätigen nur dies Resultat, einen besseren Beweis lieferte WILL durch Überführung seines Tetranitronaphtalins 1, 2, 5, 8 in Naphtazarin. Das

von ZINCKE und SCHMIDT angezogene Citat, daſs es Vf. nicht gelang, die Anzahl der im Naphtazarin enthaltenen Hydroxylgruppen direkt zu bestimmen, besagt nur, daſs es Vf. damals an ausreichendem Material fehlte. Vfs. Analysen genügen im Verein mit der Chinon- u. Phenolnatur des Naphtazarins zur Feststellung, daſs zwei Hydroxyle vorhanden sind. Über die relative Stellung geben Oxydation und beizfärbende Eigenschaften einen gewissen Aufschluſs. Spätere ergänzende Versuche des Vfs. bestätigten seine früheren Befunde. Des weiteren führt Vf. einige von ihm dargestellte Verbb. auf, die sich mit den von SCHUNCK und MARCHLEWSKI (**95**. I. 386) und ZINCKE u. SCHMIDT beschriebenen decken. Dahin gehören das Diacetylnaphtazarin, $C_{10}H_4O_2(OC_2H_3O)_2$, und das Tetraacetylhydronaphtazarin, $C_{10}H_4(OC_2H_3O)_4$. Das vom Vf. durch Reduktion des Naphtazarins mit Sn, wenig Eg. und HCl erhaltene *Tetraoxynaphtalindihydrür*, $C_{10}H_6(OH)_4$ (Nadeln vom F. 200°), enthält zwei Wasserstoffatome mehr als das Tetraoxynaphtalin von ZINCKE und SCHMIDT, hat auch anderen F. Mit der Reduktion der Chinongruppe ist offenbar zugleich der Naphtalinkern hydriert. — Die Bestimmung der Molekulargröſse nach der Gefrierpunktsmethode (in Phenol) ergab die von der Formel $C_{10}H_8O_4$ geforderten Zahlen für das Naphtazarin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1455—58. 24/6. [13/6.].) HAEFCKE.

St. v. Niementowski, *Synthesen von Chinazolinverbindungen*. Beim Zusammenschmelzen von Anthranils. u. Formamid bei 120—130° entsteht das bereits bekannte δ-Oxychinazolin, F. 212°; wird statt der Anthranils. m-Homoanthranils. verwendet, so entsteht *δ-Oxy-m-toluchinazolin*, F. 238°. Bei Verwendung von Acetamid entstehen analog bei 135—155° *β-Methyl-δ-oxychinazolin* und bei 180° *β-Methyl-γ-oxy-m-toluchinazolin*, F. 255°. Bei Anwendung von Propionamid entstehen bei 140—160° *β-Äthyl-δ-oxychinazolin*, F. 225°, neben Propionanilid, F. 105°, und bei 160—170° *β-Äthyl-δ-oxy-m-toluchinazolin*, F. 240°, neben *Propion-m-toluid*, F. 81°. Aus Isobutyramid erhält Vf. bei 150—200° *β-Isopropyl-δ-oxychinazolin*, F. 224°, neben Isobutyranilid, F. 104°, u. bei ähnlichen Bedingungen *β-Isopropyl-δ-oxy-m-toluchinazolin*, F. 228°, neben *Isobutyr-m-toluid*, F. 85°. Die aromatischen Säureamide, wenigstens





Benzamid, reagieren auf diese Weise nicht. — BISCHLER u. MUNTENDAM beschreiben (**95**. I. 1135) als μ-Tolu-β-methyl-α-oxymiazin eine Verb. (I.), welche nach jenen Autoren identisch sein soll mit der aus o-Amido-p-tolylamid und Essigsäureanhydrid vom Vf. gewonnene. Da die letztere Verb. indessen von der m-Homoanthranilsäure deriviert, so kommt ihr die Formel II. zu. (J. pr. Chem. **51**. 564—72. 6/6. [5/3.*] Krakau; Akad. d. Wiss. [7/5.] Lemberg.) FROMM.

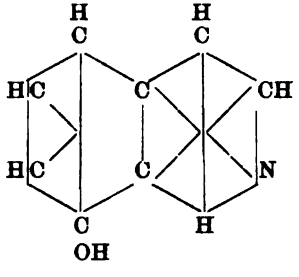
Ad. Claus u. **Alex Seelemann**, *Über die Sulfonsäuren des Isochinolins*. Durch 5-stünd. Erhitzen von Isochinolin mit rauchender H_2SO_4 (50—60% Anhydridgehalt) auf 115° entsteht die im folgenden als I. bezeichnete Sulfons. (Sulfogruppe in der Stellung B—α—). Daneben bildet sich stets in gröſseren Mengen, besonders bei stärkerem Erhitzen (250—260°) die Sulfons. II. Die freien SS. zu trennen, gelang nur zum Teil, besser geeignet dazu sind die Ba-Salze. Das Ba-Salz der S. I. bleibt in W. weniger gel., obwohl das Salz der festen S. II., wenn es einmal gewonnen ist, nicht leichter l. ist, als das Ba-Salz der Säure I. — *Isochinolin-B-α-sulfonsäure* (Säure I.), $C_9H_6N.HSO_3 + H_2O$; die Stellung der Sulfongruppe wurde von CLAUS

und GUTZEIT (folgendes Referat) festgestellt, auch JEITELES (**95**. I. 545) lieferte den gleichen Beweis durch Oxydation des Nitrils zu Hemimellithsäure. Die Säure krystallisiert in farblosen, monoklinen Prismen, a : b : c = 0,6560 : 1 : 0,4931, zl. in h. W. — K-Salz, $C_9H_6N.SO_3K + H_2O$, glasglänzende, gelbgefärbte, rhombische Prismen, a : b : c = 0,3063 : 1 : 0,385. — Na-Salz, $C_9H_6N.SO_3Na + 3H_2O$, farblose Nadeln, welche bei 140—150° das Krystallw. vollkommen abgeben. — NH_4-Salz, $C_9H_6N.SO_3.NH_4 + H_2O$, glänzende Prismen. — Ca-Salz, $(C_9H_6N.SO_3)_2Ca + 2H_2O$, ll. in W., glänzende Prismen. — Ba-Salz, $(C_9H_6N.SO_3)_2Ba + 9H_2O$, farblose Nadeln, welche über H_2SO_4 3 Mol. Krystallw., bei 100° weitere 4 Mol., bei 150—160° die letzten 2 Mol. abgeben. — Pb-Salz, nicht sll. in W., kurze, undurchsichtige Säulen mit Höhlungen in der Längsrichtung.

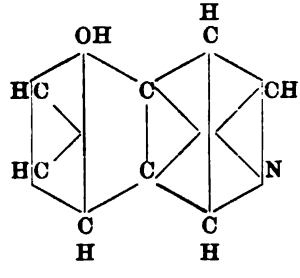
Isochinolinsulfonsäure II., $C_9H_6N.HSO_3 + H_2O$, konnte nur in pulveriger oder sandiger Form gewonnen werden, auch die Salze krystallisieren nicht gut. Konstitution ist noch nicht festgestellt, vermutlich Benz-β-sulfonsäure des Isochinolins. — Ba-Salz, $(C_9H_6N.SO_3)_2Ba + 6H_2O$, konnte nicht in Krystallen, nur in warzenförmigen Aggregaten erhalten werden. — Die beiden SS. sind gegen die Einw. von Brom sehr beständig. Erst durch Erhitzen der trockenen Isochinolinsulfonss. mit Bromphosphor auf 150—160° entsteht ein Gemenge von Mono- u. Dibromisochinolin. (J. pr. Chem. **52**. 1—8. 6/7. [März.] Freiburg. Univ.-Lab.) HESSE.

Ad. Claus u. **C. Gutzeit**, *Zur Kenntnis des Isochinolins.* Es gelang den Vff., die Identität des aus dem Benz-α-nitroisochinolin über die Amidoverb. dargestellten Hydroxylderivates mit dem aus der Isochinolinsulfons. (I.) durch Schmelzen mit Kali gewonnenen Oxyisochinolin festzustellen. Die bei dieser Unters. dargestellten Derivate sind im folgenden beschrieben. — *B-α-Oxyisochinolin* (Formel I. oder II.) entsteht aus der Diazoverb. in geringerer Ausbeute als bei der Elimination des Amido-

I.



II.



restes durch Erhitzen mit konz. HCl (6 Stdn. auf 275—280°). Das Rohprod. wird zum Verjagen der HCl zur Trockne verdampft, Rückstand in wenig W. gelöst und mit kohlensaurem Natron gesättigt. Beim Stehen scheidet sich das Oxyisochinolin als hellgrauer Nd. aus, welcher durch Umkrystallisieren farblose Prismen, F. 130°, ergiebt. — Chlorhydrat, B—α—$OH.C_9H_6N.HCl$, ll. in W., schwefelgelbe Nadeln, F. 207°. — Platindoppelsalz, $(B—\alpha—HO.C_9H_6NHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, orangegelbe Nadeln, bei 300° zers. — Sulfat, citronengelbe Nadeln, F. 279—280°. — Jodmethylat, $B—\alpha—OH.C_9H_6.N<^{CH_3}_{J}$, strohgelbe Nadeln, F. 239°. — Chlormethylat, aus dem Jodmethylat mittels AgCl u. aus dem quaternären Ammoniumhydroxyd durch Lsg. in HCl dargestellt, gelbe Nadeln, F. 259° (nach Abgabe von $1^1/_2$ Mol. Krystallw.). — Methylsulfat entsteht durch Einw. von Ag-Sulfat auf das Jodmethylat, hellgelbe Nadeln, bei 270—280° zers. — Methylnitrat, $B—\alpha—OH.C_9H_6N<^{CH_3}_{ONO_2}$, F. 172°. —

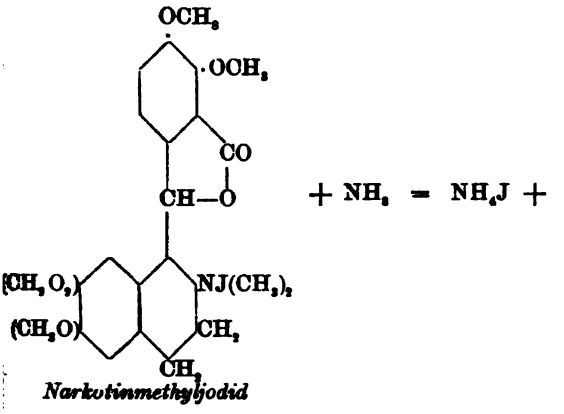
Methyldichromat, entsteht bei Zusatz von Kaliumdichromat zu den wss. Lsg. der Alkylate, orangebraune Nadeln, unter 100° zersetzend.

B-α-Oxyisochinolinmethyloxydhydrat, B—α—OH.$C_9H_6N<^{CH_3}_{OH}$ + H_2O. Die Base entsteht aus dem Jodmethylat durch Kali, Baryt und feuchtes Silberoxyd, aus dem Methylsulfat und Methyldichromat bei Einw. von Ätzbaryt, ist ll. in W., aus welcher Lsg. sie mit Ä. nicht extrahiert wird. Aus der Lsg. der Base in A. wird dieselbe durch Ä. als orangegelbe Nadeln gefällt, in Chlf. mit roter Farbe l. — *B—α—Oxyisochinolinbromäthylat*, B—α—OH.$C_9H_6N<^{CH_2—CH_3}_{Br}$ + $2H_2O$, durch Erhitzen der Komponenten auf 120° (Rohr) dargestellt und durch Ausfällen der alkoh. Lsg. mit Ä. in gelben Nadeln erhalten. F. des entwässerten Produktes 200°. — Jodäthylat. B—α—OH.$C_9H_6N<^{CH_2—CH_3}_{J}$ + $2H_2O$, F. 275° (wasserfrei). — *B-α-Oxyisochinolinäthylhydroxyd*, B—α—OH.$C_9H_6N<^{CH_2—CH_3}_{OH}$ + $2H_2O$, F. 160° (zers., wasserfrei). — Chlorbenzylat. F. der entwässerten Verb. 200°. — B-α-Oxyisochinolinbenzhydroxyd, F. 110° (wasserfrei). — *B-α-Äthoxyisochinolin*, B—α—CH_3—$CH_2OC_9H_6N$, durch Kochen von gleichen Mengen Oxyisochinolin, KOH und C_2H_5J am Rückflußkühler, Auskochen des Verdampfungsrückstandes mit Bzl. als dunkelbraunes Öl erhalten. Jodäthylat desselben, gelbe Nadeln oder Säulen, F. 170°. Chloräthylat, gelbe Nadeln, F. 63°, all. in W. Beim Versetzen der wss. Lsg. des Jodäthylats mit KOH, Ausschütteln mit Ä., Schütteln der äther. Lsg. mit HCl entsteht das Chloräthylat vom F. 63°. Die durch KOH erzeugte Base ist also eine quaternäre Ammoniumverb. (nach Art der Alkylenchinoliniumbasen konstruiert). Bei vorsichtigem Zusatz von feuchtem Silberoxyd zur wss. Lsg. des Jodäthylats entsteht keine durch Ä. zu extrahierende Base. Bei der Neutralisation mit HCl entsteht das Chloräthylat.

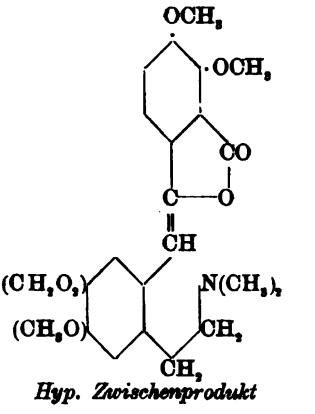
B-α-Amidoisochinolinjodmethylat, B—α—$NH_2.C_9H_6N<^{CH_3}_{J}$. Die früher (93. I. 701) zur Darst. des Amidoisochinolins angegebene Methode wird dahin abgeändert, daß nach der Zers. des Zinndoppelsalzes mit Alkali mit Chlf. ausgeschüttelt, die Chloroformlsg. mit Kaliumcarbonat u. Tierkohle gekocht und die filtrierte Lsg. konz. wird. Bei Zusatz von viel PAe. zu dieser konz. Lsg. erhält man nach einiger Zeit farblose Nadeln oder Prismen, F. 128°. — Jodmethylat, F. 228° (wasserfrei). — Chlormethylat, B—α—$NH_2.C_9H_6N<^{CH_3}_{Cl}$, gelbe Nadeln, F. 228°. — Methylnitrat, F. 203°. — Methylsulfat, F. 230° (Zers.). — Bromäthylat, gelbe Tafeln, F. 257°. — Jodäthylat, gelbe Nadeln, F. 216°. — Chlorbenzylat, B—α—$NH_2C_9H_6N<^{CH_2.C_6H_5}_{Cl}$ + $2H_2O$, orangerote Nadeln, F. 218° (wasserfrei). — Bei Einw. von feuchtem Silberoxyd auf die wss. Lsg. des Amidoisochinolins und Ausschütteln mit Ä. wird keine in Ä. l. Base erhalten. Beim Eindampfen der mit HCl versetzten, filtrierten Lsg. erhält man das Chlormethylat des B-α-Amidoisochinolins. — Die wss. Lsg. des Jodmethylats wird durch Alkali nur langsam zersetzt. Erst nach langem Stehen tritt Trübung ein und läßt sich mit Ä. eine kryst. Base, F. 147°, ausschütteln, welche durch Einw. von HCl nach Verdampfen des Ä. in ein Chlorhydrat übergeführt wird, welches von dem B-α-Amidochinolinchlormethylat verschieden ist. F. desselben 245° (zers.). Diese Base ist jedoch ein Oxydationsprod. der ursprünglich gebildeten Base. Wird die äth. Lsg. direkt mit HCl ausgeschüttelt und nicht, wie vorher geschehen, erst nach Abdampfen des Ä. mit HCl behandelt, so entsteht das Amidoisochinolinchlormethylat, F. 288°. (J. pr. Chem. **52**. 9—22. 6/7. März. Freiburg. Universitäts-Laboratorium.) Hesse.

Martin Freund, *Untersuchungen über das Narceïn* (2. Abhandlung von **Martin Freund** und **Hugo Michaelis**). Vff. begründeten die in der ersten Abhandlung (A. II, 925) entwickelten Beziehungen zwischen Narkotin und Narceïn durch Darst. neuer Verbb. noch etwas näher.

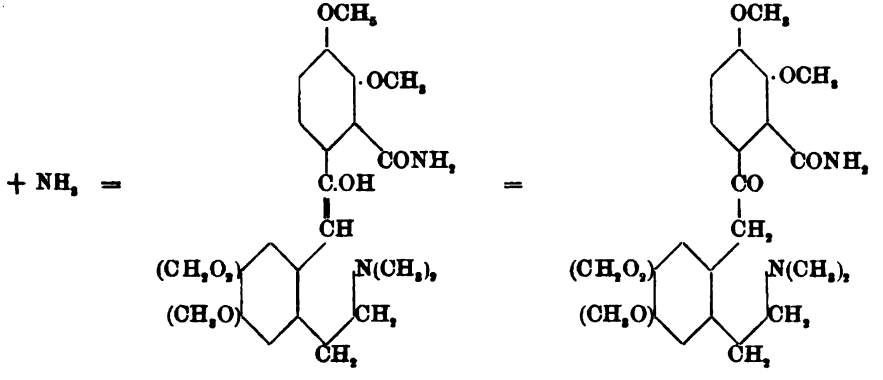
Die Einw. von alkohol. Ammoniak auf Narkotinmethyljodid verläuft in folgender Weise:



Narkotinmethyljodid

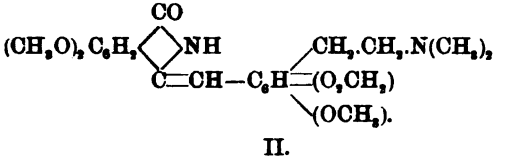


Hyp. Zwischenprodukt

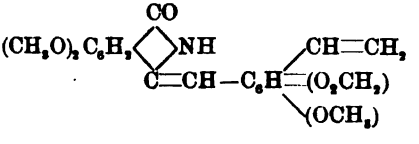


Das hierbei entstehende *Narceïnamid* (*Methylnarkotamid*), $C_{22}H_{28}N_2O_7 + H_2O$ (F. 178°, trocken; erweicht krystallwasserhaltig bei 125°, weiße Säulen; unl. in W.; l. in A., Chlf., Bzl.) verhält sich vollkommen dem Methylhydrastamid (FREUND u. HERM, **90**. II. 708) analog, dem es sich auch entsprechend bildet. Derivate des

I.



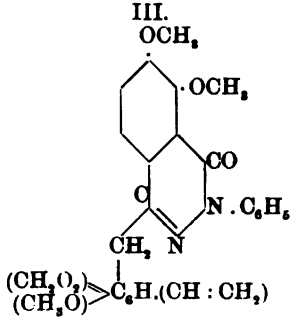
II.



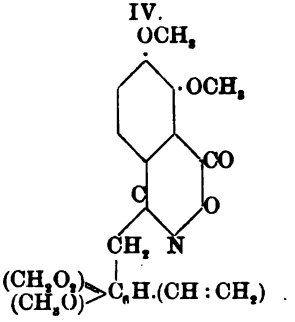
Narceïnamids: 1. *Chlorhydrat*, $C_{23}H_{26}N_2O_7$.HCl (F. 236—237°, wl. in k. W.; ll. in h. W.), mittels NH_4Cl (erwärmte Lsg.). — 2. *Narceïnimid* (I.), $C_{23}H_{26}N_2O_6$ (F. 150°, gelbe Stäbchen aus verd. A.), durch Kochen (einige Minuten) von Narceïnamidlsg. in verd. HCl, giebt das *Chlorhydrat*, $C_{23}H_{26}N_2O_6$.HCl (gelblichweiſse Krystalle aus W.), das *Nitrat*, $C_{23}H_{26}N_2O_6$.HNO_3 (F. 224—225°, wl. in W.), das *saure Sulfat*, $C_{23}H_{26}N_2O_6$.H_2SO_4 (F. 194—195°, gelbe Nadeln), das *Jodmethylat*, $C_{23}H_{26}N_2O_6$.CH_3J (F. 244 bis 245°, gelbliche Säulen aus verd. A.).

Das Narceïnimidjodmethylat spaltet sich beim Sd. mit 30%iger Kalilauge in Trimethylamin, Jodwasserstoff und *Narceonsäureimid* (II.), $C_{21}H_{19}NO_6$ (F. 177,5 bis 178,5°, gelbe, filzige Nadeln aus Eg.).

III.



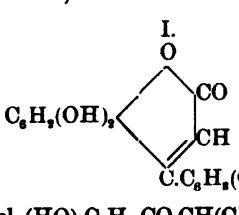
IV.



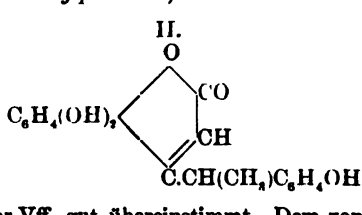
Derivate der *Narceonsäure*: 1. *Narceonsäurephenylhydrazonanhydrid* (III.), $C_{27}H_{24}N_2O_6$ (F. 181—182°, weiſse Säulen aus A.-Eg.), erhalten durch Kochen der alkoh. Lsg. der Säure mit Phenylhydrazin. — 2. *Narceonsäureoximanhydrid* (IV.), $C_{21}H_{19}O_7N$ (F. 201—202°, gelblichweiſse Blättchen und Nadeln, oft Sterne aus Eg.; wl. in A.; ll. in Chlf., Eg.), mittels salzs. Hydroxylamin). — 3. Monobromnarceonsäure $C_{21}H_{19}O_8Br$ (F. 171—172°, weiſse Krystalle aus Eg., A.). — 4. Tribromnarceonsäure, $C_{21}H_{19}O_8Br_3$ (F. 231—232°, Krystalle aus A., Eg.). (LIEBIG's Ann. **386**. 248 bis 255. 28/5. [27/3.] Berlin. I. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

G. Ciamician u. **P. Silber**, *Über die Konstitution des Maclurins u. Phloretins.* Die von KÖNIG und v. KOSTANECKI ausgeführte Darst. eines Pentabenzoylderivates vom Maclurin betrachten Vff. als Beweis ihrer Formel $(HO)_2C_6H_2.CO.C_6H_2(OH)_3$, nach welcher dasselbe als *(2,4,6; 3'4')-Pentaoxybenzophenon* aufzufassen ist. Das von Vff. beschriebene Kondensationsprod. ist demnach die Tetracetylverb. des Tetraoxycumarins (I.). Das von H. ABBOT MICHAEL beschriebene Acetylderivat des Phloretins, F. 94°, ist nicht Triacetyl-, sondern *Tetraacetylphloretin*, was mit der Phloretin-

I.



II.



formel $(HO)_2C_6H_2.CO.CH(CH_3)C_6H_4(OH)$ der Vff. gut übereinstimmt. Dem von Vffn. beschriebenen Cumarinderivat kommt demnach die Formel II. zu. Bei der Methylierung des Phloretins mit KOH und Jodmethyl isolieren Vff. ein *Trimethylphloretin*, F. 152°, welches keine Oxymethylgruppen enthält, u. dem die Formel $C_6H_2O_3(CH_3)_2$.$CO.CH(CH_3).C_6H_4OH$ zukommt. Bei der weiteren Methylierung dieser Verb. entsteht deren Methyläther $C_6H_2O_3(CH_3)_2.CO.CH(CH_3).C_6H_4OCH_3$, F. 58°, neben höher methy-

lierten, aber nicht in reinem Zustande isolierten Verbb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1393—98. 24/6. [April]. Bologna.) FROMM.

N. A. Orlow, *Über Chelidoniumalkaloide.* (Forts. v. S. 226.) Zu den Unterss. wurden frische Wurzeln und Früchte, sowie frisches und getrocknetes Kraut von Chelidonium majus verwendet.

Chelerythrin. Das Alkaloid ist farblos, die Salze sind orangegelb. Es ist in allen Teilen der frischen Pflanze vorhanden. Die Früchte enthielten 0,06%, die Wurzeln 0,001—0,005%. Darst.: Die Droge wird mit angesäuertem (H_2SO_4) k. W. extrahiert, Auszug mit K_2CO_3 gefällt, Nd. mit W. gewaschen, getrocknet u. mit Ä. ausgezogen. Beim Versetzen der äth. Lsg. mit einer äth. Lsg. von H_2SO_4 scheiden sich Tropfen eines orangegelben Salzes ab. Die wss. Lsg. des letzteren entfärbt sich auf NH_3-Zusatz und giebt weifsen Nd. von Chelerythrin mit dessen charakteristischen Rkk. Aus dem getrockneten Kraute konnte bei ziemlich gleicher Behandlung kein Alkaloid gewonnen werden.

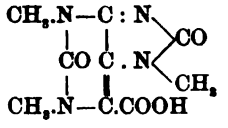
Chelilysin. In getrockneten und frischen Pflanzen. Darst.: Die wss. Auszüge des trockenen Krautes werden mit NaOH gefällt u. filtriert. Das Filtrat wird mit Tannin gefällt, Nd. mit W. gewaschen, bei 100° getrocknet und mit starkem A. extrahiert. Durch Eindampfen des alkoh. Auszuges wird eine amorphe M. erhalten, welche in das HCl-Salz übergeführt wird. Dasselbe wird in W. gel., Lsg. filtriert und im Exsikkator verdunstet. Diese Operation wird mit A., ätherhaltigem A. und W. wiederholt, wodurch das salzsaure Chelilysin schliefslich ziemlich rein (Ausbeute 0,007%) gewonnen wird. Das Alkaloid bildet eine in W. und A. l., in Chlf. und Ä. fast unl. amorphe M.; die Lsg. seines HCl-Salzes giebt mit $PtCl_4$, $AuCl_3$, Phosphorwolframs., Phosphormolybdäns. und Wismutjodidjodkalium Ndd. (Pharm. Z. f. Rufsland **34**. 385—90. 18/6. Kasan. Univ.-Lab.) v. SODEN.

M. Gomberg, *Über die Einwirkung einiger anorganischer Cyanide auf Chlorcaffeïn.* Bei der Erhitzung einer alkoholischen Lsg. von Chlorcaffeïn oder Bromcaffeïn mit Cyankalium am Rückflufskühler entsteht *Caffeïncarboxylamid*, $C_8H_9(CO.NH_2)N_4O_2$, unter Verseifung des wahrscheinlich ursprünglich gebildeten Cyancaffeïns. Die Verb. ist unl. in h. und k. W. u. bildet ein gelbliches, schweres, amorphes Pulver, welches bei 360° noch nicht schm. Durch Erhitzung mit Phosphorpentoxyd im Ölbade auf 180—200° erhält man eine obere Schicht von Phosphorsäure und eine untere, die aus nahezu reinem *Cyancaffeïn* besteht. Dieses durch Wasserabspaltung erhaltene Prod. $C_8H_9(CN)N_4O_2$ bildet dünne, wahrscheinlich trikline Krystalle vom F. 151° u. sublimiert ohne Zers. bei 160°. Die Lsg. des Cyancaffeïns in W. oder in A. unterliegt nur nach sehr langem Kochen der Hydratation. Setzt man der Lsg. aber eine auch nur kleine Menge Cyankalium zu, so findet die Bildung des Carboxylamids sehr rasch statt. Hieraus erklärt es sich, dafs durch Behandlung von Chlorcaffeïn mit Cyankalium direkt kein Cyancaffeïn erhalten wird. Man kann direkt Cyancaffeïn durch Schm. von Chlorcaffeïn mit Cyankalium oder durch Behandlung von Chlorcaffeïn mit Cyankalium in methylalkoh. Lsg. gewinnen; doch giebt die Darst. des Carboxylamids und Entwässern desselben mit Phosphorpentoxyd die besten Resultate. — Durch Kochen von Cyancaffeïn mit Natrium in amylalkoh. Lsg. wird eine kleine Menge eines basischen Körpers erhalten, der wahrscheinlich aus Caffeylmethylamin, $C_8H_9N_4O_2(CH_2NH_2)$, besteht.

Bei der Darst. von Caffeïncarboxylamid aus Chlorcaffeïn und Cyankalium in alkoh. Lsg. entsteht als Nebenprod. eine kleine Menge *Hydroxycaffeïn*, $C_8H_9(OH)N_4O_2$. Erhitzt man Caffeïncarboxylamid mit verd. H_2SO_4 (1 : 1) oder mit HCl, so entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure und NH_3 Caffeïn:

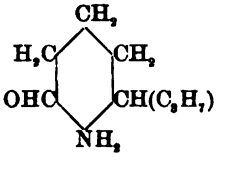
$$C_8H_9(CO.NH_2)N_4O_2 + H_2O = C_8H_{10}N_4O_2 + CO_2 + NH_3.$$

Wird die Erhitzung mit Schwefelsäure durch schnelle Zufügung von W. unterbrochen, so scheidet sich *Caffeïncarbonsäure*, $C_8H_9N_4O_2COOH$, aus; dieselbe bildet weifse, seidenartige Krystalle von saurem Geschmack mit bitterem Nachgeschmack, schm. bei 225—226° unter Spaltung in Caffeïn oder CO_2, ist unl. in k. W. und k. A., l. in w. W. und w. A., unl. in Chlf., CS_2 und Bzl., l. in konz. Mineralsäuren. Man erhält die S. am besten durch die Einw. von Stickstofftrioxyd auf die schwefelsaure Lsg. des Carboxylamids. Die Salze der Caffeïncarbons. sind sehr beständig; es enthalten die Salze des Natriums und Kaliums je 2, des Calciums und Bariums je 5, des Kupfers 4 Mol. Krystallwasser, und das Silbersalz ist wasserfrei. Auch die mit Hilfe des letzteren Salzes dargestellten Ester sind sehr beständig; der Methylester beginnt bei 160° ohne Zers. zu sublimieren, schm. scharf bei 201,5° und wird erst bei höherer Erhitzung zersetzt, wird aber durch Kochen mit verd. H_2SO_4 leicht in Caffeïn, CO_2 und Methylalkohol gespalten. Ähnlich verhält sich der Äthylester, welcher bei 207—208° schm. Der Phenylester konnte nicht dargestellt werden. Die Unbeständigkeit der Caffeïncarbonsäure steht im Einklang mit dem Verhalten vieler SS., in welchen die Carboxylgruppe an ein ungesättigtes C-Atom wie in der Caffeïncarbonsäure (s. nebenstehende Formel) gebunden ist. (Amer. Chem. J. **17**. 403—20. Juni. University of Michigan.) BODLÄNDER.



Wyndham R. Dunstan u. **Francis H. Carr**, *Über die Konstitution des Akonitins. Erwiderung an Hrn. Martin Freund.* Vff. legen gegenüber der Mitteilung von FREUND (**95**. I. 651) ihrerseits den Sachverhalt dar und behaupten ihren Anspruch auf Priorität gegen dessen Kritik. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1379—82. 24/6. [10/5.] London. Research-Lab. Pharm. Soc.) FROMM.

Richard Wolffenstein, *Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Coniin und β-Pipecolin.* Nach einer früher (**94**. II. 762; **95**. I. 651) angegebenen Methode stellte sich Vf. reines Coniin ($C_8H_{17}N$) dar. Als er dies mit der zur Einführung eines Atoms O genügenden Menge Wasserstoffsuperoxyd behandelte, gelangte er nicht, wie beim Piperidin und α-Pipecolin (**94**. I. 278), zu einem Amidoaldehyd, da das Coniin in der verd. Wasserstoffsuperoxydlsg. k. l. war. Dagegen trat die gewünschte Rk. ein, als 30,5 g Coniin in 405 g W. und 270 g Aceton gelöst und mit 305 g 3%ig. Wasserstoffsuperoxydlsg. versetzt wurden. Die stark reduzierend wirkende Lsg. wurde mit HCl angesäuert, auf dem Wasserbade eingeengt und mit Ä. die l. SS. entfernt; darauf die saure Rk. der wss. Lsg. abgestumpft u. mit Ä. die Base extrahiert, mit kohlens. Kali getrocknet und destilliert; K_{10}. 103—105°. Der resultierende *α-Propyl-δ-amidovaleraldehyd* von der nebenstehenden Struktur ist ein sirupartiges, klares Liquidum von aminartigem u. zugleich erfrischendem Geruch. Bei D^{20}. 0,9414 berechnet sich das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20}$. = 59,95°. Der Amidoaldehyd ist weniger giftig als Coniin. Seine Bildung scheint auch mit der Zeit durch O der Luft bewirkt zu werden. Mit Zn und HCl reduziert, liefert er Coniin:



$$C_8H_{17}NO + 2H = C_8H_{17}N + H_2O.$$

Beim Behandeln von 15 g Coniin, in 200 g W. und 135 g Aceton gelöst, mit 160 g 3%iger Wasserstoffsuperoxydlsg. entstand *Conicein*:

$$C_8H_{17}NO = C_8H_{15}N + H_2O.$$

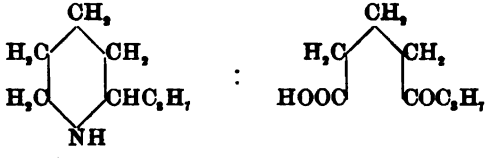
Versetzt man 1 g salzsauren α-Propylamidovaleraldehyd mit 1,8 g 40%iger Natriumdisulfitlsg., so tritt eine ölige Abscheidung von *Coniinsulfosäure* ein, die sich in weifse Nadeln verwandelt. F. 135°.

$$C_8H_{17}NO + H_2SO_3 = C_8H_{17}NSO_4 + H_2O.$$

Der erwähnte saure Ätherextrakt enthielt aufser Essigs. eine Butyrylbuttersäure (*δ-Propylketobuttersäure*), ein helles, in W. fast unl. Öl von schwachem, talgartigem Geruch, das bei niederer Temperatur erstarrt; F. 34°. Entstehung aus dem Coniin nach der Gleichung:

$$C_8H_{17}N + 3O = C_8H_{14}O_3 + NH_3,$$

also durch Aufsprengen des Coniinringes:



β-Methyl-δ-amidovaleraldehyd entsteht durch Behandeln einer Lsg. von 11,3 g β-Pipecolin in 300 g W. mit 158 g 3%igem Wasserstoffsuperoxyd; K_{10}. 81°, ist nicht fest wegen Polymerisation.

Es scheint nach den bisherigen Mitteilungen des Vfs. bei der Einw. des Wasserstoffsuperoxyds auf die hexahydrierten Pyridinderivate die Entstehung der Amidoaldehyde eine Rk. von allgemeiner Gültigkeit zu sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1459—66. 24/6. [27/5.] Berlin. Organ. Lab. d. techn. Hochschule.) HAEFCKE.

Schimmel & Co., *Bayöl* enthielt folgende, ihrer Menge nach geordnete Bestandteile: Eugenol, Myrcen, Chavicol, Methyleugenol, Methylchavicol, Phellandren, Citral. *Myrcen*, ein neuer KW-stoff $C_{10}H_{16}$, D^{15}. 0,8023, welcher zu Linalool im selben Verhältnis steht, wie Campher zu Isoborneol. Das vorhandene Phellandren ist linksdrehend.

Citronenöl. Verss. über die Aufbewahrung dieses Öles ergaben: 1. Trocknen des Öles mit Na_2SO_4 schadet demselben; 2. Luft ist von dem aufzubewahrenden Öle völlig auszuschliefsen; 3. Lichtzutritt schadet gleichfalls, doch weniger als Luft; 4. Das Drehungsvermögen ändert sich auch bei ungünstiger Aufbewahrung binnen 4 Monaten nicht. Durch Temperaturerhöhung von 10—30° wurde der Drehungswinkel im 100 mm-Rohr von 63° 59′ auf 61° 11′ herabgesetzt und D. von 0,8625 auf 0,8474.

Pomeranzenöl. Temperaturerhöhung von 10 auf 20° verminderte den Drehungswinkel im 100 mm-Rohr von 99° 42′ auf 95° 5′; $D.^{10}$ 0,8550, $D.^{20}$ 0,8396.

Neroliöl, ein Kunstprod., welches dem natürlichen Öl aus den Blüten von Citrus biggaradia durchaus entspricht (SCHIMMEL & Co. Ber. **1895**. April; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **10**. 124.) SCHMITZ-DUMONT.

Physiologische Chemie.

E. Winterstein, *Erwiderung.* Vf. bestreitet die von E. GILSON (**95**. I. 1113) beanspruchte Priorität. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1372—74. 24/6. [29/5.].) FROMM.

Thomas B. Osborne, *Die Proteïde der Gerste.* Das Gerstenmehl enthält 1,83% Stickstoff, entsprechend 10,75% Proteïde. Davon bestehen 0,3% aus dem bei 52° koagulierenden *Leukosin*, welches mit dem im Weizen- und Roggenmehl gefundenen

Leukosin identisch ist. Aufserdem enthält das Gerstenmehl eine kleine Menge einer Proteose, deren Eigenschaften und Zus. nicht genau ermittelt werden konnten. Das Gerstenmehl enthält etwa 1,95% *Edestin*, ein Globulin, welches mit dem im Weizen- und Roggenmehl u. in vielen anderen Samen gefundenen identisch ist u. gewöhnlich als Pflanzenvitellin bezeichnet wird. Es wird aus Salzlsgg. durch Verdünnung und durch Dialyse gefällt, wird unterhalb 90° gar nicht und oberhalb dieser Temperatur nur teilweise koaguliert und wird aus Salzlsgg. durch S. niedergeschlagen. 4% des Gerstenmehles bestehen aus *Hordein*, einem in Salzlsgg. unl., in reinem W. und in 75%ig. A. äufserst ll. Körper, welcher mit dem von RITTHAUSEN als Mucedin beschriebenen Stoff übereinstimmt. Die Eigenschaften des Stoffes sind fast dieselben wie die des Gliadins aus Weizen- u. Roggenmehl, aber die Zus. ist eine verschiedene. Das mit Salzlsg. und A. erschöpfte Gerstenmehl enthält noch 42% des Gesamtstickstoffs, entsprechend etwa 4,5% vom Gewicht des Mehles an Eiweifs. Nur eine sehr kleine Menge konnte durch verd. Kalilauge ausgezogen werden.

I. Leukosin. II. Edestin. III. Hordein.

	C	H	N	S	O	Zahl der Analysen
I.	52,81	6,78	16,62	1,47	22,32	6
II.	50,88	6,65	18,10	24,37		3
III.	54,29	6,80	17,21	0,83	20,87	10

(Report of the Connecticut-Agricultural-Experiment-Station for 1894; J. Amer. Chem. Soc. **17**. 539—67. Juli.) BODLÄNDER.

G. Hüfner, *Über die Löslichkeit des Kohlenoxydgases in Hämoglobinlösungen.* Um unabhängig von dem chemisch gebundenen Kohlenoxyd die von Hämoglobinlsgg. physikalisch absorbierten Mengen dieses Gases zu bestimmen, wurden die aus 200 ccm Rinderblut ausgeschleuderten Körperchen in so viel einer $^1/_{10}$%ig. Sodalsg. gel., dafs das Gesamtvolum der Lsg. 600 ccm betrug, und hierauf das Oxyhämoglobin durch Sättigen mit Stickoxyd in Methämoglobin verwandelt. In einer Versuchsreihe wurde die Konzentration halb so grofs gewählt. Nach völligem Auspumpen wurden die Lsgg. mit analysenreinem Kohlenoxydgas gesättigt. Bedeutet t die Temperatur, p den Druck des Gases, v das absorbierte Gasvolum bei 0° u. 760 mm, V das Volum der Lsg. u. α_t den Absorptionskoeffizienten bei der Temperatur t, so wurde gefunden:

Nr. der Versuchsreihe	t	p	v	V	α_1	Konzentration der Lösung
I.	19,50°	629,20	3,6413	205,69	0,02138	Körperchen v. 200 ccm
	19,53°	586,04	3,5096	—	0,02182	Blut, gel. in 600 ccm.
II.	19,64°	655,00	3,6238	—	0,02044	Desgleichen
	19,70°	617,92	3,3752	—	0,02018	
III.	20,05°	649,86	4,0280	—	0,02290	Körperchen v. 200 ccm
	20,24°	624,70	3,7483	—	0,02217	Blut, gel. in 1200 ccm.

Der Absorptionskoeffizient für Hämoglobinlsgg. ist also, wie zu erwarten, geringer, als der für reines Wasser, welcher bei 19,6° 0,02337 beträgt. (DU BOIS-REYMOND's Arch. **1895**. 209—12. [Dezember 1894.] Tübingen.) SIEGFRIED.

G. Hüfner, *Versuche über die Dissociation der Kohlenoxydverbindung des Blutfarbstoffs, nebst einigen Bemerkungen über Ursache und Dauer der Giftwirkung der Alkaloide.* Vf. findet als Dissociationskonstante des Kohlenoxydhämoglobins für Lsgg. von einem Gehalte von 11 g in 100 ccm bei einer Temperatur von 32,7°, K. 0,074; dieselbe ist also etwa 33-mal kleiner, als diejenige des Oxyhämoglobins.

Mit Hilfe dieser Konstante lassen sich bei angegebener Konzentration u. Temperatur die Prozente des dissociierten Kohlenoxydhämoglobins nach folgender Gleichung berechnen: $x = \frac{100\,k}{p_c + k}$, wenn p_c den Partialdruck des Kohlenoxyds bedeutet.

Einige Bemerkungen über Ursache u. Dauer der Giftwirkung einiger Alkaloide. Nach Boehm's Ansicht (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **35**. 16) vereinigt sich das Protoplasma gewisser Zellen mit Alkaloiden zu einer Art chem. Verb., welche wie bei einer Dissociation wieder gel. wird, wenn die Giftkonsentration des Blutes bis zu einem gewissen Grade abgenommen hat. Vf. vermutet hier analoge Erscheinungen wie bei der Kohlenoxydvergiftung. Wie für die Dissociation des Kohlenoxydhämoglobins könnte man für diejenigen der Verb. der Alkaloide mit den Substanzen der Nervenzellen bestimmte Regeln, die durch eine der bekannten, für den Zustand des chemischen Gleichgewichtes gültigen Formeln ausdrückbar ist, erkennen. (Du Bois-Reymond's Arch. **1895**. 213—24. [Dezbr. 1894.] Tübingen.) Siegfried.

D. Huizinga, *Zur Darstellung des Glykogens.* Vf. empfiehlt, zur Darst. des Glykogens die Leber mit Sand möglichst fein zu zerreiben und 24 Stdn. mit einer Mischung von gleichen Volumen gesättigter Sublimatlsg. und Esbach'schem Reagens (10 g Pikrins. und 20 g Citronens. auf 1 l) unter häufigem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur zu extrahieren und das Filtrat mit A. zu fällen. Das mit A. u. Ä. gewaschene Glykogen ist eiweifsfrei. Zur quantitativen Bestimmung eignet sich diese Methode nicht, da im Vergleich mit der Külz'schen Methode zu niedrige Werte erhalten werden. (Pflüger's Arch. **61**. 32—38. Groningen. Physiologisches Labor.) Siegfried.

A. Daiber, *Beitrag zur Kenntnis des Auftretens von Indikan, Indoxylschwefelsäure und gepaarter Glykuronsäure im Harne.* Vf. teilt die Resultate der Unters. einer gröfseren Anzahl von Harnen mit, welche 1. nur indoxylglykuronsäurehaltig, 2. nur indikanhaltig, 3. glucose- und indoxylglykuronsäurehaltig waren. Die Indoxylglykurons., welche optisch linksdrehend ist, beeinflufst die optische Aktivität u. zugleich die Reduktionsfähigkeit des Harnes. Selbst alk. Wismutlsg. wird von ihr reduziert, so dafs auch die Wismutprobe positiv bei Abwesenheit von Glucose ausfallen kann. Die Indoxylglykurons. selbst zu isolieren, gelang nicht. Vf. glaubt, dafs bei der Gärung die Indoxylglykurons. in Indoxyl und Glykurons. gespalten und letztere vergärt wird. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **33**. 229—36. 21/6. Zürich.) Siegfried.

N. Zuntz, *Einwirkung der Belastung auf Stoffwechsel und Körperfunktionen des marschierenden Soldaten.* (Nach mit Herrn Stabsarzt Dr. **Schumburg** ausgeführten Verss.) Als Versuchspersonen dienten gesunde, kräftige Studenten der Medizin, welche bereits in halbjähriger Dienstzeit an Märsche mit Belastung gewöhnt waren. Durch Respirationsversuche von 15—20 Min. Dauer, welche vor und gegen Ende des Marsches angestellt wurden, wurde gefunden, dafs B., welcher ohne Gepäck für 1 km Horizontalbewegung pro Kilogramm 106 ccm Sauerstoff brauchte, bei Belastung folgende Sauerstoffmengen benötigte:

Es wurden pro Kilogramm gebraucht:

Körpergewicht + Kleidung + Gepäck	Kubikzentimeter O	Cal.
67,9 kg	102,4	486
75,7 „	111,2	531
86,5 „	115,8	553
90,4 „	107,9	516
94,4 „	109,4	525

Die Wirkung der Belastung ist also gering und nicht direkt proportional dem Gewichte derselben. Erst am Schlusse eines Marsches von 25 km erfordert dieselbe Leistung eine wesentlich höhere Sauerstoffmenge, und zwar um so mehr, je größer die Belastung ist. — Der Eiweifsverlust ist nicht abhängig von der Belastung, wohl aber von der Temperatur, denn bei grofser Hitze und leichtem Gepäck war der Eiweifsverbrauch gröfser, als bei günstigen Temperaturverhältnissen und schwererem Gepäck. Die Analyse des Schweifses an einigen Marschtagen ergab 252 mg N pro Liter. Die Körpertemperatur stieg selten erheblich über 38°. Die Wärmeregulierung erfolgte gemäfs der Arbeit durch Wasserverdunstung durch die Haut. Die D. des Blutes stieg um 2—4, in maximo um 6,5 Einheiten der dritten Dezimale. Die Zahl der roten Blutkörperchen stieg um 2—8 Hunderttausend im Kubikmillimeter, die Leukocyten waren bis aufs Doppelte nach dem Marsche vermehrt, trotzdem dafs nach Bedürfnis getrunken wurde. Während vor dem Marsche oft physiolog. Albuminurie beobachtet wurde, war der Harn nach dem Marsche stets eiweifsfrei.

Die Leistung des Nervensystems u. der gesamten Muskulatur war nach mäfsigen Anstrengungen meist verbessert, nur bei schwerer Belastung und starker Hitze verschlechtert. (Du Bois-Reymond's Arch. **1895**. 378—82. [15/2.*] Berlin. Physiolog. Gesellschaft.) Siegfried.

Immanuel Munk, *Über den Einfluſs angestrengter Körperarbeit auf die Ausscheidung der Mineralstoffe und der Ätherschwefelsäuren.* Vf. hat in den Harnen der Versuchspersonen von Zuntz und Schumburg (s. o.) die Mineralstoffe und Ätherschwefels. bestimmt. Wie zu erwarten, stieg die Ausscheidung von S, P_2O_5 und K_2O parallel dem Eiweifszerfall bei anstrengenden Märschen; hierbei ist nicht der neutrale, sondern der oxydierte Schwefel vermehrt. Die Menge der Ätherschwefelss. wurde durch die anstrengende Körperarbeit nicht beeinfluſst; hingegen ist hierbei die Kalkausscheidung vermehrt. Vf. vermutet, dafs während der anstrengenden Marschtage auch das Knochengewebe zum Teil in den Zerfall gezogen worden ist. (Du Bois-Reymond's Arch. **1895**. 385—87. [5*/4.] Berlin. Physiol. Gesellsch.) Siegfried.

Weintraud, *Über Harnsäurebildung beim Menschen.* Vf. findet den Befund Horbaczewski's, dafs nach Genufs von Nukleïnen die Harnsäureausscheidung vermehrt ist, bestätigt, indem ein gesunder Mann, welcher seinen Eiweifsbedarf einige Tage lang ausschliefslich durch Kalbsthymus in gekochtem und gebratenem Zustande deckte, im 24stündigen Harne 2,5 g Harns. ausschied. Er hat weiter eine 21tägige Versuchsreihe angestellt, in welcher im Harn bestimmt wurde: 1. Gesamtstickstoff nach Kjeldahl; 2. Harns. nach Ludwig-Salkowski; 3. Basenstickstoff, d. h. der in Harns. und Xanthinbasen enthaltene Stickstoff nach der von Krüger modifizierten Methode von Drechsel-Balke; 4. Gesamtphosphors. In einzelnen Fällen wurden auch in den Fäces Gesamtstickstoff, Basenstickstoff und Phosphors. ermittelt. Das Verhältnis: Basenstickstoff zu Gesamtstickstoff schwankte zwischen 1 : 46 und 1 : 47,5. Nach Verabreichung von Kalbsthymus sank es bis auf 1 : 28, indem der Basenstickstoff wesentlich vermehrt war; dabei stieg die Phosphorsäureausscheidung parallel. Nachdem zur Nahrung der Vorversuchstage zurückgekehrt war, trat das alte Verhältnis wieder ein. Während an den Normaltagen der Basenstickstoff 0,35—0,4 betrug, stieg er an Thymustagen auf 0,7—0,95, die Phosphors. stieg bis auf 3—6,5 g an. In den Fäces war der Gehalt an Basenstickstoff und Phosphors. nicht wesentlich erhöht. Immerhin betrugen die als Harns. und Xanthinbasen ausgeschiedenen Stickstoffmengen nur einen kleinen Teil des mit den Nukleïnen genossenen Xanthinkörperstickstoffs. Wahrscheinlich gelangen von den resorbierten Nukleïnen nur ein kleiner Teil an die Stätten, wo die Harnsäurebildung stattfindet. Vf. glaubt, dafs die normaler Weise im Harn ausgeschiedene Harns. aus den Nukleïnen stammt,

reiche die Darmschleimhaut in das Darmlumen absondert. (Du Bois-Reymond's Arch. **1895**. 382—85. [1/3*.] Berlin. Physiolog. Gesellsch.) Siegfried.

J. L. Beyer, *Durch welchen Bestandteil der lebendigen Zellen wird die Tellursäure reduziert?* Aus den Verss. des Vf. geht hervor, daſs nach Injektion von tellursaurem Natron Tellur innerhalb der Kerne der Ganglien-, Leber-, Pankreas-, Lab-, Krypten-, Harnkanälchen-, Sarkoleum-, Lymph- und Knochenmarkzellen, ferner in dem Protoplasma der Fundus- und Pankreaszellen und der Leukozyten reichlich abgelagert wird. Im Sarkoplasma der quergestreiften Muskeln findet es sich auf den Granulis Altmann's. Sehr langsam scheidet der tierische Körper das reduzierte Tellur als Tellurmethyl wieder ab. Diese Bildung von Tellurmethyl ist von der Ggw. von Sauerstoff abhängig, da sauerstofffreies Blut mit tellursaurem Natron versetzt durch die Niere geleitet nur Tellur abscheidet, während sauerstoffhaltiges Blut unter gleichen Umständen Tellur und Tellurmethyl bildet.

Vf. teilt auch Unterss. der Harne der verwendeten Tiere mit, die von W. Massot ausgeführt sind. Die Harne der mit Tellur vergifteten Tiere enthielten Eiweiſs, tellursaures Natron und Tellurmethyl. In dem Harne eines Hundes fand W. Massot die bisher nur einmal von Jaffé aufgefundene *Urokaninsäure*, die jedenfalls unabhängig von der Tellurinjektion produziert wurde, denn andere mit Tellur vergiftete Hunde schieden diese S. nicht im Harn aus. (Du Bois-Reymond's Arch. **1895**. 225—41. Leipzig. Physiolog. Institut.) Siegfried.

Valerio Lusini, *Über die biologische Wirkung der Ureïde mit Beziehung auf ihre chemische Konstitution.* I. *Alloxan, Alloxantin und Parabansäure.* (Forts. v. **95**. I. 1074.) Das *Alloxan* vermehrt die nervöse Reizbarkeit stark und wirkt auch auf die Muskeln, aber mit geringerer Intensität. Im Harn der Tiere, die mit Alloxan gefüttert werden, findet Vf. Alloxantin und Parabans., aber kein Alloxan, und stellt sich vor, daſs das Alloxan von der HCl des Magens zu einem geringen Teile in Alloxantin verwandelt, zum gröſsten Teile aber als solches resorbiert wird. Im Blut nimmt das Alloxan Sauerstoff auf und verwandelt sich so in CO_2 und Parabans., ein Teil desselben wird aber auch dort durch Reduktion in Dialurs. u. weiter in Alloxantin verwandelt. — *Alloxantin* hat eine physiolog. Wirkung auf Frösche, die letale Dosis beträgt 0,0037—0,0039 g für einen Frosch von 10 g, die Erscheinungen sind ähnliche wie beim Alloxan. Auf Warmblüter äuſsert das Alloxantin keine oder nur geringe biologische Wirkung. Wie das Alloxan wirkt auch das Alloxantin auf die Haut, nur stärker. Auf das Herz wirkt Alloxantin, indem es sowohl die Zahl, als auch die Energie der Kontraktionen herabsetzt. (Forts. folgt.) (Annali Chim. Farm. **21**. 241—57.) Fromm.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Karl Kruis u. Bohuslav Raýman, *Chemisch-biologische Studien. II.* Im ersten Teile ihrer Abhandlung hatten Vf. einige analytische Resultate über alte Bierwürzen mitgeteilt, welche einerseits mit verschiedenen Heferassen zur Gärung angestellt, andererseits vergoren auf eine verschiedene Weise jahrelang aufbewahrt worden waren. Die einen, welche sich, von der Hauptmenge der gebildeten Hefe befreit, in luftdicht verschlossenen Gefäſsen und kühl aufgestellt befanden, hatten ihre Umsetzungen vollendet, die anderen, welche in besonderen Ballons mit der ganzen Menge der gebildeten Hefe bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt wurden u. frei mit der Luft kommunizierten, waren derart verändert, daſs in denselben fast sämtlicher A. zu CO_2 u. H_2O oxydiert war. Auch die Verhältnisse der N_2-haltigen Bestandteile der Würzen hatten eine Änderung in der Weise erfahren, daſs die Bildung verschiedener Mengen

NH_3 stattfand, welches übrigens in geringer Menge in allen Bieren angetroffen wird. Bei Ggw. der ganzen gebildeten Hefemenge waren unter Zutritt von Luft Ameisens- und Valeriansäure entstanden. Die erstere Säure mufs einem in der Würze stattfindenden Chemismus zugeschrieben werden, da auch in sterilisierter Würze bei jahrelangem Luftzutritt Ameisens. vorhanden war; das Entstehen der Valeriansäure schreiben Vff. einer Disgregation der Eiweifsmoleküle zu. Essigs. war in keinem Falle angetroffen worden.

Im vorliegenden II. Teile haben Vff. ihr Studium auf jene Gärung ausgedehnt, welche durch die bei der Spiritusfabrikation angewendeten Saccharomyceten verursacht wird. Die zu beantwortende Frage lautet dahin, ob die Bestandteile des Vorlaufes u. des Fusels Prodd. der Thätigkeit der Kultursaccharomyceten oder vielleicht das Ergebnis der Thätigkeit fremder, in den Brennereimaischen niemals fehlender Mikroorganismen seien, und vor allen Dingen, ob die Kulturhefen unter gewissen Bedingungen selbst im stande seien, bemerkenswertere Mengen des Fusels zu bilden.

Ein aus Kartoffelsprit hergestelltes Fuselöl enthielt nach der Analyse des einen der Vf. (RAŸMAN) im Liter:

Äthylalkohol	48,88 g	Hexylalkohol	0,19 g
Normal. Propylalkohol. . . .	0,85 „	Äthylcaprylat	0,26 „
Isobutylalkohol	4,19 „	Amylcaprylat	1,00 „
Amylalkohole	942,42 „	Amylcaprinat	0,66 „

nicht näher bestimmter Rückstand 1,45 g.

Das analysierte Fuselöl bestand aus den Ölen, die sich in der untersten Abteilung der Lutterkolonne auf dem wss. Destillationsrückstand angesammelt hatten. Darauf wurden Gärversuche mit Hefereinkulturen unter Benutzung einer in der Zus. bekannten Würze angestellt.

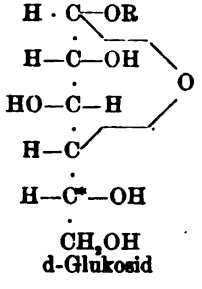
Bezüglich des Zustandekommens der *Milchsäuregärung* konnte festgestellt werden, dafs die durch zweistündige Erwärmung auf 99° C. von Eiweifskörpern bedeutend befreite, ungehopfte Bierwürze ein Medium vorstellt, welches der Entw. u. Thätigkeit des Malzmilchsäurebacillus weniger zuträglich ist, als der durch Erwärmen auf bloß 60—65° C. gewonnene Grünmalzextrakt. Neben Milchs. war A., Ameisens., Essigs., Mannit und vielleicht auch Sorbit gebildet.

Als Hefereinkulturen bei den nunmehr folgenden Versuche über die Bildung des Amylalkohols dienten Sacch. cerevisiae L., aus einer gärenden Kartoffelmaische isoliert, ferner eine aus der Melassespiritusfabrik in Brüx bezogene, mit Nr. 55 bezeichnete Hefe, schliefslich eine aus Preßhefe isolierte Hefe. Auch benutzten Vff. die von ihnen früher beschriebene Hefeart, welche sie aus einer auf sterilisierten Würzen gebildeten Kahmhaut erhalten hatten (Sacch. mycoderma D.). Die sehr eingehenden Verss., deren Hauptresultate mehrere Tabellen umfassen, gipfeln in den Resultaten, dafs die Kultursaccharomyceten, welche bei der Spiritusfabrikation Anwendung finden, unter gewissen Bedingungen selbst im stande sind, den Amylalkohol (Fuselöl) zu bilden, ohne dafs Bakterien daran teilnehmen. Sie erzeugen in gewissen Fällen auch eine gröfsere oder geringere Menge von Acetaldehyd; ebenso ist das Furfurol ein Prod. ihrer Gärthätigkeit. Weder das Fuselöl, noch die beiden letzterwähnten Bestandteile sind unvermeidliche Prodd. bei der Gärung der Brennereihefen. Am leichtesten von den eben genannten Nebenprodd. der alkohol. Gärung entsteht der Acetaldehyd, welches unter 13 Gärversuchen zwölfmal konstatiert wurde. Derselbe befand sich auch als Gärungsprod. der Bierhefe und namentlich unter den durch Sacchar. mycoderma gebildeten Zersetzungsprodd. In grofser Menge wurde er angetroffen, wenn es im Vers. zu Kahmhautbildung kam, unter denselben Bedingungen produzierte die Bierhefe nur Spuren von Acetaldehyd. Auffallend grofs waren die produzierten Aldehydmengen bei dem erwähnten Mycoderma u. bei einer Brennerei-

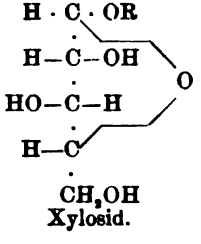
kulturhefe, als eine Würze zur alkoh. Gärung angestellt wurde, in der vorher eine vorgeschrittene reine Milchsäuregärung durchgeführt worden war. Alle Umstände weisen darauf hin, daſs der Aldehyd durch die Oxydation des Äthylalkohols in statu nascendi entsteht. Furfurol wurde immer nur dann gefunden, wenn gröſsere Aldehydmengen entstanden. Die Bierhefe produzierte sehr geringe Mengen davon.

Das Fuselöl erscheint in den Verss. nur als ein Prod. der Brennereihefen, und zwar in 8 Verss. unter 13. Die Entscheidung, von welchen Bedingungen seine Bildung abhängig ist, steht noch aus; man kann nur Vermutungen über den Grund der Entstehung aussprechen; letztere ist nicht als eine Folge der Bakterienthätigkeit anzusehen. — Ebensowenig können sich die Vff. die Ggw. der Essigs. aus ihren Verss. verläſslich erklären; sie entsteht bei der reinen Milchsäuregärung der ungehopften sterilisierten Würze in ziemlich beträchtlicher Menge, welche vollkommen genügt, um ihre Ggw. aus der Acidität der ursprünglichen, jeweilig angewandten Würze erklären zu können, da diese Acidität einer vorangegangenen unbedeutenden Milchsäuregärung zugezählt werden darf. Man braucht also nicht immer die Ggw. der Essigs. als ein Prod. der Lebensthätigkeit der Saccharomyceten anzusehen. — Die Valerians. endlich und die höheren flüchtigen Fettss., welche während der alkohol. Gärung entstehen, stammen von der Zers. der zusammengesetzteren N_2-haltigen Nährstoffe her. (Mittlgg. Vers.-Stat. f. Spirit.-Ind. in Prag **1895**. Heft 2. Prag 1895; Sep. v. Vff.) PROSKAUER.

E. Fischer, *Über den Einfluſs der Konfiguration auf die Wirkung der Enzyme III.* (**95**. I. 389.) Vf. hebt als wichtigstes Ergebnis der letzten Arbeit (**95**. I. 1114) die Spaltung des β-Methylgalaktosids durch Emulsin hervor, da hierdurch und durch die analoge Wirkung des Emulsins auf Milchzucker die Auffassung des Milchzuckers als ein Galaktosid der β-Reihe an Wahrscheinlichkeit gewinnt. Emulsin, in seiner Wirkung nicht auf die Derivate des Traubenzuckers beschränkt, nähert sich den Bierhefen, welche drei Aldosen verschiedener Konfiguration (Traubenzucker, d-Mannose und d-Galaktose) vergären. Indifferent gegen Emulsin und Hefenauszug verhielten sich die Methylverbb. der Glucoheptase, Rhamnose, Arabinose u. Xylose. Die Ähnlichkeit der Konfiguration von Xylosiden und d-Glukosiden (s. nebenstehende Formeln) lieſs Hydrolyse durch Emulsin u. Hefenenzym erwarten; ihr Nichteintreten deutet darauf, daſs die Konfiguration der d-Glukoside durch das asymmetrische C* wesentlich beeinfluſst wird.



d-Glukosid



Xylosid.

Ähnliche Unterschiede scheinen bei den Ketosiden vorzuliegen; Methylsorbosid ist indifferent gegen Emulsin und Hefeninfus, während das der Glukose in der Konfiguration ähnliche Methylfruktosid durch Hefenenzym reichlich gespalten wird. Die Abhängigkeit der Enzymwirkung von der Konfiguration wird beschränkt durch die Struktur, denn Glukoseäthylmerkaptal (**94**. I. 729) und Glukosemethylacetal (**95**. I. 1114) werden zwar durch verd. SS., aber nicht durch Emulsin und Hefeninfus hydrolysiert.

Bei den Polysacchariden ist Konfigurations- und Strukturfrage noch verwickelter als bei den Glukosiden; doch sind die Enzyme auch für sie spezifische Reagenzien auf bestimmte Atomgruppen im struktur-, wie im stereo-chemischen Sinne, so für Rohrzucker das Invertin, für Maltose die Maltase, für Milchzucker die Laktase oder Emulsin. Isomaltose, Melibiose u. Turanose konnten wegen mangelhafter Reinheit noch nicht mit Sicherheit auf die Enzymwirkung hin beobachtet werden. Trehalose gegen Invertin indifferent, wird von der Hefe selbst gespalten, während Hefeninfus binnen 40 Stunden keine Spaltung hervorrief; von Diastase wird Trehalose hydrolysiert. Nach BOURQUELOT (**93**. I. 138) wird Trehalose gespalten durch ein in Aspergillus niger vorkommendes Enzym, die Trehalase, welche indes vielleicht identisch mit dem längst bekannten diastatischen Ferment jenes Pilzes ist. Aus gleicher chemischer Wirkung kann ohne weiteres nicht auf die Gleichheit der Enzyme, sondern nur auf das Vorhandensein ähnlicher Atomgruppen geschlossen werden. Die Erscheinung, dafs die Wirkungen verschiedener Enzyme sich verschieden weit erstrecken, kann darauf beruhen, dafs Emulsin und ähnliche Körper Gemische verschiedener Enzyme sind; oder darauf, dafs dieselbe Atomgruppe in den Enzymen je nach Umständen mit verschiedenen Atomgruppen der Zucker reagiert; oder endlich darauf, dafs die wirksame Atomgruppe in dem einen Enzym durch kleine Unterschiede in der Konfiguration gröfsere Wirkungskapazität hat, als in einem verwandten Enzym.

Enzyme der Bierhefe: Vf. hatte den Beweis geliefert, dafs Maltose nicht direkt vergoren, sondern erst durch ein Enzym der Hefe (Hefenglukase, Hefenmaltase) gespalten wird. Dies Enzym liefs sich nur der getrockneten Hefe durch W. entziehen. BOURQUELOT konnte weder mit W., noch mit W. und Chlf. einen wirksamen Auszug erhalten, bei längerem Stehen (3—8 Tage) der Zuckerlsg. mit Hefe und Chlf. beobachtete er eine geringe Spaltung. MORRIS (**95**. I. 1006) bestätigte für die getrocknete Hefe die Resultate des Vf.; fand aber bei ganz frischer reiner Frohberghefe keine Wirkung auf die chloroformhaltige Maltoselsg. Demgegenüber wiederholte Vf. die Verss. mit Frohberg- und Saazhefe unter Variierung der anästhesierenden Mittel. Aufser Chlf. wurde Thymol, Toluol und Ä. verwandt. Bei ganz frischen Reinkulturen wurde in chloroformhaltigen Lsgg. von α-Methylglukosid und Maltose keine Spaltung beobachtet, während beide Körper in den Thymol, Toluol oder Ä. haltenden Lsgg. reichlich gespalten wurden. Das Enzym entsteht demnach nicht erst beim Trocknen der Hefen. Solange die Hefe ganz frisch und feucht ist, findet die Hydrolyse nur in den Zellen statt. — Die Maltase des Blutes spaltet leicht Maltose, aber nicht α-Methylglukosid. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1429—38. 24/5. [11/5.].)

SCHMITZ-DUMONT.

Jos. Schrank, *Bakteriologische Untersuchungen fauler Kalkeier*. Vf. untersuchte sechs Kalkeier, sowie das Kalkwasser, in dem jene gelegen waren, aus forensischen Gründen. Das Kalkwasser besafs einen starken Fäulnisgeruch und reagierte bereits sauer. Ein Tropfen desselben u. Mk. beobachtet liefs viele Infusorien u. Bakterien erkennen. Die Eier selbst waren inkrustiert, mit braunen Flecken versehen; vier davon hatten einen starken Fäkalgeruch, die übrigen liefsen keinen merklichen Geruch wahrnehmen. Mit dem Kalkwasser und dem Inhalt der Eier angelegte Gelatineplattenkulturen zeigten besonders viele Kolonien von Proteus vulgaris Hauser, welcher, in Reinkulturen isoliert, daraufhin geprüft wurde, ob er die beobachteten Veränderungen im Ei hervorzubringen im stande sei. Diese Verss. zeigten, dafs der Proteus vulgaris in der That eine Fäulnis im Hühnerei bewirkt, die von einer Entwicklung von H_2S begleitet ist. Vf. glaubt, die Gesundheitsschädlichkeit des faulen Eies hänge hauptsächlich von der Giftigkeit der Stoffwechselprodd., besonders der Ptomaine, die der Proteus erzeuge, ab und sieht in den Eivergiftungen ein Analogon zu den Fleischvergiftungen.

Da der gelöschte Kalk bei ungeeigneter Aufbewahrung schnell in Carbonat übergeht, so soll man für die Eierkonservierung nur solche Mittel wählen, welche in ihrer Wirkung stets gleich bleiben. Man weifs, dafs die Fäulniskeime durch die Eischale hindurchzuwandern vermögen, und dieses soll durch die Konservierung vermieden werden (vergl. ZÖRCKENDÖRFER, **93**. I. 1038). Die jetzt im Gebrauche befindlichen Konservierungsmethoden für Eier entsprechen den an sie gestellten Anforderungen nur teilweise. (Z. Österr. Apoth.-V. **33**. 395—97.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

M. Rubner, *Die strahlende Wärme irdischer Lichtquellen in hygieinischer Hinsicht.* III. *Die Beziehung der strahlenden Wärme zum Lichte* (Seite 58 und 235). Die Fragen, welche sich der Vf. in diesem Teile seiner Abhandlung zur Beantwortung vorlegt, betreffen 1. den Einfluſs, den die festen Teile einer Beleuchtungseinrichtung auf die Ausstrahlung ausüben; 2. den Einfluſs, welchen der Verbrennungsprozeſs auf die Lichterzeugung und die Ausstrahlung besitzt, und 3. denjenigen, welchen gewisse Vorgänge im Innern der Leuchtflamme oder des Leuchtkörpers auf die Ausstrahlung entfalten.

Was den ersten Punkt betrifft, so läſst sich nicht allgemein der Satz aufstellen, daſs alle festen, sich erwärmenden Teile einer Lampe von Nachteil sein müſsten für die Ausstrahlung, d. h. daſs sie die dunkle Strahlung begünstigten. Wert und Bedeutung der festen Teile für die Ausstrahlung sind vielmehr im einzelnen zu erörtern. Eine frei brennende Argandflamme ist ungeeignet zur Beleuchtung, weil sie zu unruhig ist. Der Cylinder erwies sich dabei von Nachteil für die Leuchtkraft, die Lichtstärke sinkt, und die Farbe des Lichtes wird geändert. Die Wärmestrahlung sinkt zwar durch Anwendung des Glaszylinders von 454,4 Skal. Galvanometerausschl. auf 355, aber weil die Lichtmenge noch in höherem Maſse abnimmt, wächst der pro 1 Kerze zu rechnende Strahlungswert von 41,3 : 49,3, d. h. um 19,3%. Der Zugzylinder wirkt selbst als Wärmeschirm; ein ebenso dickes Glas von 2,3 mm Dicke verringerte die Strahlung einer Gasflamme um 60,3%. Je kleiner die Flamme, desto ungünstiger wird die Wirk. des Zugzylinders, weil er sich mit der Abnahme des Lichtes in steigendem Verhältnis nicht an der Ausstrahlung beteiligt. — Mit zunehmendem Gaskonsum nimmt die Strahlung erheblich zu, und ebenso werden alle festen Teile der Lampe stärker erhitzt. Den Hauptanteil an der Erhitzung nimmt beim Argandbrenner der Glaszylinder, während die Metallteile und der Brenner selbst nicht wesentlich in Betracht kommen. Von den heiſsen Gasen kann man hierbei ganz absehen. Die Wärmestrahlung, welche auf die heiſsen Teile des Brenners zu beziehen ist, beträgt bei der kleineren (13,8 K.) bis zu 51%, bei der gröſseren (16,6 K.) aber nur 34,3%.

Ein neues *Gasglühlicht* zeigte nach 8—10 Stunden Brennzeit folgende Verhältnisse: Die Licht- und Wärmestrahlung sind groſs; durch den Zylinder wird die Lichtstrahlung nur wenig geändert, die Wärmestrahlung aber bedeutend herabgesetzt. Ein erheblicher Teil dieser letzteren rührt von den erhitzten Teilen des Auerbrenners (275,0 Sk. Tle. Galvanom. entsprechend) her. Der Leuchtkörper selbst strahlt auch nach dem Ablöschen der Flamme noch reichlich Wärme aus (123 Sk. Tle.). Ein erheblicher Bruchteil hiervon ist gewiſs auch dem Netz des Brenners zuzurechnen und kann als vermeidbare Entw. dunkler Wärme nicht angesehen werden, weil ja doch das Glühen der Teilchen zum Zwecke der Lichterzeugung unbedingt notwendig ist.

Bei den *elektrischen Glühlampen* wird die Ausstrahlung auch durch die Umhüllung mit Glas modifiziert. In voller Weiſsglut führt die Glühlampe sehr viel leuchtende Strahlen; die Absorption des Lichtes beim Durchgang durch Glas ist eine

sehr geringe, die Wärme u. Lichtstrahlung ist der einzige Weg, auf dem der Kohlenfaden Energie nach aufsen sendet.

Bei den *Petroleumlampen* ist die starke Erhitzung der Lampen sehr hervortretend; bei Lichtstärken von 20—50 Kerzen sind die dem Brenner benachbarten, Luft zuführenden Teile oft so heifs, dafs man sie kaum berühren kann. Bei einer Lampe mit doppeltem Zylinder („Gesundheitslampe" von SCHUSTER & BÄR) war zwar auch die Lichtstärke um einige Prozente vermindert, dagegen die Wärmestrahlung um 49% verringert.

In den meisten Fällen, in denen von den Zugzylindern ein richtiger Gebrauch gemacht wird, und ihre Aufsenmasse in richtigem Verhältnis zum Lichte steht, verdanken wir ihnen eine erhebliche Minderung der Wärmestrahlung und eine Anderung der Relation zwischen leuchtender und dunkler Strahlung zu gunsten der ersteren. Die meisten künstlichen Beleuchtungseinrichtungen wissen es also bei den günstigsten Lichterzeugungsbedingungen zu vermeiden, dafs von dem ungeheuren Vorrat an Wärme, den die heifsen Verbrennungsgase repräsentieren, ein grofser Anteil in strahlende Wärme umgewandelt wird.

Was die Lichterzeugung und den Verbrennungsprozefs anbetrifft, so wurde im Mittel gefunden, dafs beim Leuchtendwerden der Bunsenflamme die Strahlung um 84% zunehmen kann. Die gute Ausnützung eines Leuchtmaterials für die Beleuchtung besteht offenbar in manchen Fällen nur in der Kunst, mittels des Kohlenstoffs Energie nach aufsen hin abzuführen. Von Interesse erscheint die Beobachtung, dafs die Menge der von einer nicht leuchtenden Flamme abgegebenen strahlenden Wärme mit der Menge des verbrauchten Gases zunimmt. Dieses auf die Gesamtwärmestrahlung einwirkende Moment wird demnach im allgemeinen von dem Gesamtverbrauch an Brennmaterial pro Kerze abhängig sein und die Strahlungsverhältnisse beeinflussen. Das, was wir als eine mittlere Licht- und Strahlungsintensität einer Leuchtflamme messen, setzt sich aus sehr ungleichen Komponenten zusammen. Das glänzende Licht einer derartigen Leuchtquelle entscheidet durchaus noch nicht, wie man vielfach meint, über einen Fortschritt in der Ausnützung der latenten Kräfte des Beleuchtungsmaterials. Dem glänzendsten Lichte einzelner Flächen der Flamme kann eine ausgiebige dunkle Strahlung an anderen Stellen gegenüberstehen. Im grofsen und ganzen findet man bei verschieden grofsen, aber in der Form ähnlichen Lichtflammen die Thatsache, dafs die stärkere Lichtquelle verhältnismäfsig am wenigsten relative Strahlung aufweist. Jede Vermehrung der relativen Oberfläche einer Leuchtflamme führt eine Gelegenheit zu direktem Eingriff des Luftsauerstoffs auf die Verbrennung mit sich und wirkt begünstigend auf den Materialverbrauch und ungünstig auf die Lichtentwickelung.

Die allgemeinen Beziehungen zwischen Licht und Wärmestrahlung drücken sich zunächst in dem Satze aus, dafs mit Zunahme des Lichtes der Strahlungswert der Lichtstrahlen vermutlich immer mehr über den Strahlungswert der dunklen Wärmestrahlung überwiegt. Vf. breitet sich über die „Qualität des Lichtes" aus, welche als Faktor für die Ausstrahlung unter Zuhilfenahme von Spektralbezirken in Betracht gezogen werden mufs. Die Wärmestrahlung ist in allen wesentlichen Beziehungen von drei Momenten abhängig: von der Strahlung fester Teile, von dem Verhältnis des Verbrennungsprozesses u. von der Farbmischung des Lichtes und Eigenartigkeit der leuchtenden Teilchen. Schliefslich erörtert Vf. noch die Wege der Wärmeabgabe unserer Lichtquellen und den Wärmeverlust in absolutem Mafse, wobei er zu dem Schlusse kommt, dafs die Menge der für eine Kerze Helligkeit ausgestrahlten Wärme eine sehr ungleiche ist. Bei einer Paraffinkerze gehen 10,8 Cal. nach aufsen, bei einer Petroleumlampe 10,6, bei einer kleinen Gasflamme 11,16 Cal. Auerlicht und elektrisches Glühlicht unterscheiden sich von den anderen Beleuchtungsweisen

durch die minimale Strahlung; ersteres übertrifft noch das elektrische Glühlicht an geringer Strahlung, dagegen nicht das Bogenlicht. Die Menge der nach aufsen abgegebenen Wärmestrahlung steht in keinem konstanten Verhältnis oder gesetzmäfsig wechselnden Verhältnis zum Gesamtwärmeaufwand pro Kerze. Auch die *Farbe des Lichtes* hat eine hygienische Bedeutung. Je mehr kurzwellige Lichtstrahlen auftreten, desto weniger Wärme führt das Licht mit sich. Die Strahlung aus einer rötlichen Lichtquelle enthält also weit mehr Wärme, als die von einer bläulichen. „Die Farbe ist ein Symbol der wärmenden Wirkung.“ Die Summe von Energie, welche, auf gleiche Mengen für das Auge gleichwertiger Strahlung berechnet, eine Lichtquelle verläfst, ist grofs für den Fall reichlicher langwelliger Strahlung, klein bei überwiegend kurzwelligem Licht; Verbrennungsprozesse erzeugen ungemein grofse Strahlung. (Arch. Hyg. **23**. 297—342. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

M. Rubner, *Die strahlende Wärme irdischer Lichtquellen in hygienischer Hinsicht.* IV. *Die leuchtende Strahlung und das Wärmeäquivalent des Lichtes.* Auf Grund seiner weiteren Verss. kommt Vf. zu dem Ergebnis, dafs es bei unseren Beleuchtungseinrichtungen ein einheitliches Wärmeäquivalent des Lichtes nicht giebt, und dafs den gleichen Lichtempfindungen sehr ungleiche Aufwände an Energie entsprechen. Das Wärmeäquivalent des Lichtes ist bei den Flammen ein wesentlich anderes, als bei den Lichtquellen, bei welchen ein fester kompakter Stoff die leuchtende Fläche darstellt. Vf. sucht diesen Satz durch eine Methode zu beweisen, welche die Strahlung nach relativen Zahlen, also z. B. in Prozenten ausgedrückt, in das Wärmeäquivalent der leuchtenden und dunklen Strahlung zerlegt. Hierbei ergab sich für:

	Strahlung	
	dunkle. Prozente	leuchtende. Prozente
Amylacetatlampe	96	4
Ölflamme (TYNDALL)	97	3
Gas (TYNDALL)	96	4
Zweilochbrenner	94	6
Elektrisches Glühlicht	89 und 96	11 und 4
Auerlicht	87	13
Bogenlicht (TYNDALL)	89	11

Die Verss. zeigten also eine gute Übereinstimmung mit denen, welche TYNDALL früher ausgeführt hatte. Die Gesamtverteilung auf die einzelnen Kraftverluste durch die Beifügung des calorischen Äquivalentes des Lichtes zeigt folgende Zusammenstellung:

	Heifse Gase Cal.	Wasserverdampfung	Strahlung dunkel Cal.	Strahlung leuchtende Cal.	Leuchtende Strahlung in Prozenten der Gesamtenergie
Paraffin	59,68	8,74	10,4	0,354	0,446
Schnittbrenner	70,90	8,10	8,0	0,220	0,352
Auerlicht	6,53	0,90	1,30	0,076	0,750
Elektrisches Glühlicht	1,03	—	2,27	0,256	7,144

Die Wärmeäquivalente der leuchtenden Strahlung sind also aufserordentlich unbedeutende Gröfsen (fünfte Rubrik); auch das Auerlicht zeigt noch bedenkliche Mängel, indem nur 0,75% in Licht umgewandelt werden. Es verdankt seine günstige Stellung

dem ungemein geringen spezifischen Wärmeäquivalent der leuchtenden Strahlung. (Arch. Hyg. **23**. 343—70. Berlin. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

H. Wolpert, *Über die Zerstörung von Gerüchen, insbesondere des Tabakrauches mit Hilfe der Elektrizität.* Geprüft wurde ein von einer Firma in Gleiwitz konstruierter „Elektrodesinfektor", durch dessen Wirkung unter Ozonbildung der Tabakrauch der Zimmerluft und ebenso andere Gerüche zerstört werden sollen. Der App. besteht im wesentlichen aus einem sehr langen Platindraht, welcher zur Raumersparnis in vielen Windungen, durch Porzellanknöpfe isoliert, auf ein Metallstativ aufgezogen ist, und welcher durch den elektrischen Strom zum Glühen gebracht wird. Vf. hat bei seinen Verss. als Kriterium, ob eine ungleichmäfsige Rauchansammlung oder Abnahme in zwei als Versuchsräume dienenden Glaskästen stattfand, die Lesbarkeit von Schrift benutzt. Er konnte konstatieren, dafs beim besagten App. die glühenden Drähte unmittelbar in einem quantitativ beträchtlichen Mafse rauchverzehrend wirken, bezweifelt aber, ob die gleichzeitig vor sich gehende Bildung von Ozon oder H_2O_2 von Belang auf die Rauchverzehrung ist. Die Elektrizität als solche kam dabei überhaupt nicht in Betracht. Dicker Tabakqualm in einem kleinen Zimmer wurde übrigens von dem Apparat weniger beseitigt. (Hyg. Rundsch. **5**. 589—92. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Herrmann Kämmerer und **Hans Schlegel**, *Die Verunreinigung des Wassers der Pegnitz während des Laufes durch die Stadt Nürnberg.* Vff. untersuchten das Pegnitzw. oberhalb und unterhalb Nürnbergs, und zwar je eine Probe aus der Mitte des Flusses und eine vom linken Ufer (entnommen am 17. November 1894). An beiden Stellen ist der Abdampfrückstand (Gesamtgehalt) in der Mitte gröfser, dagegen im Uferw. die Verunreinigungen. Unterhalb ist der Gesamtgehalt geringer als oberhalb, die Verunreinigung mit Chloriden, Nitraten und leicht oxydierbaren organischen Substanzen dagegen unterhalb bedeutend gröfser. Eine Unters. von am 11. Juli 1877 entnommenen Proben gab das entgegengesetzte Resultat in bezug auf den Gesamtgehalt. Vff. suchen die Erklärung hierfür in den innerhalb der Stadt aufgenommenen Zuflüssen, 14 700 cbm Leitungsw. und ca. 30 240 cbm W. des Fischbaches täglich. Beide sind arm an Mineralstoffen. Für diese Annahme spricht auch die Verschiedenheit des W. aus der Mitte und vom Ufer im Gesamtgehalt. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **2**. 171—72. 25/6. Nürnberg. Städt. Unters.-Anst.) HAEFCKE.

J. A. Rosenblum, *Über scheinbaren Eisengehalt und Schwefelwasserstoffgehalt bei Tiefwässern.* In der Nähe von Charkoff aus einer Tiefe von 640 m erbohrtes Wasser zeigte zuerst alle Eigenschaften eines guten Trinkwassers, verschlechterte sich aber nach und nach immer mehr, indem es Eisenoxyd absetzte und Schwefelwasserstoff enthielt. Der Eisengehalt war jedoch nur eine Folge der Einw. der Kohlens. des W. auf das eiserne Umfassungsrohr, da bei Verwendung eines innen asphaltierten oder noch besser eines mit Glas ausgelegten Rohres die obigen Erscheinungen schwanden. Der Gehalt an Schwefelwasserstoff ist auf die Reduktion von Gips oder schwefelsauren Alkalien durch den bei der Lsg. des Eisens entstehenden Wasserstoff zurückzuführen. Hierbei entsteht auch Schwefeleisen, welches bisweilen von den artesischen Wassern in kleinen Partikeln heraufgebracht wird. Da Glasröhren mit dem nötigen Durchmesser nicht hergestellt werden konnten, und alle Versuche, das Eisenrohr auf die Dauer vor der Einw. der Kohlens. zu schützen, erfolglos blieben, so wurde die Ausscheidung des Eisens durch Sandfilter bewirkt. Hat sich auf denselben ein rotbrauner Überzug von Eisensalzen gebildet, so ist das filtrierte W. frei von NH_3 und N_2O_3, während N_2O_5 (durch oxydierende Wirkung der Eisensalze) auftritt. Ein Teil des Ammoniaks zersetzt sich unter der Einw. der Eisendicarbonate in H_2O und N. Das filtrierte W. ist völlig keimfrei, was bei gewöhn-

lichen Filtern unerreichbar ist. Es würde sich daher ein Versuch lohnen, W vor der Filtration künstlich mit Eisen zu sättigen, ein Gedanke, der schon von ANDERSON verwirklicht worden ist, wenn auch sein Verf. noch zu kostspielig ist, um Aufnahme zu finden. (J. f. Gasbel **38**. 385—87.) MEYER.

Balland, *Über die Aufbewahrung von Getreide.* Wie Vf. durch Bestimmung des Säuregehaltes von Getreidesorten, welche 10 Jahre lang aufbewahrt worden waren, feststellte, zers. sich das Getreide beim Lagern sehr wenig oder gar nicht. Das Mehl zers. sich dagegen je nach dem Grade der Feinheit sehr viel schneller. Es empfiehlt sich daher, in den Kolonien, im Kriege etc. nicht grofse Vorräte an Mehl zu haben, sondern das Getreide mittels leicht transportabler Mühlen am Orte selbst zu mahlen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1429—31. [24/6.*].) HESSE.

Herlant, *Westafrikanischer schwarzer Pfeffer.* Die Samen von Cubeba censii mit 5,015% Piperin werden zur Gewinnung dieser Verb. empfohlen. Die Harze werden durch ihre leichte Löslichkeit in wss. Na-Salicylatlsg. entfernt u. das Piperin mit Chlf. ausgeschüttelt. (Journ. de pharm. d'Anvers **1895**. 55; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **10**. 31.) SCHMITZ-DUMONT.

H. A. Weber und **W. Mc. Pherson**, *Untersuchung von Stärkesirupen.* 13 untersuchte Proben zeigten auffallend hohen Maltosegehalt 19,30—54,08%. (Proceedings of the Conv. of Official Agric. chemists **1894**. 126; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **10**. 42.) SCHMITZ-DUMONT.

Vomacka's *Eiersalz.* Besteht aus gleichen Teilen KCl, $NaNO_3$ u. B_2O_3, 25 g werden zu 1 l gel. Eier sollen sich in dieser Lsg. gut konservieren. (D. Drog.-Ztg. **1895**. 76; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **10**. 121.) SCHMITZ-DUMONT.

Karl Th. Mörner, *Zur Untersuchung der Butter.* Die Barytzahl der Butter nach KÖNIG und HART fand Verfasser in Upsala während der Monate März und April 1894 bei einer Anzahl frischer Proben aus verschiedenen Provinzen des südlichen und mittleren Schwedens (56—61° nördl. Br.) zwischen 180 u. 228 liegend. Es ergaben:

5	4	7	2	2	Proben
180—189	190—199	200—209	210—219	220—230.	

Der Mittelwert von 200,7 ist also etwas niedriger als der von KÖNIG und HART ursprünglich gefundene, 221. (Z. Anal. Chem. **34**. 175. Upsala.) HEFELMANN.

J. Drossbach, *Verfälschung von Wurstwaren mit Konserveneiweifs.* Das polizeilich beschlagnahmte und zur Unters. gelieferte Material ist eine dickliche, gelbliche, durchsichtige, von Eiweifsgerinnsel getrübte, fast geschmack- und geruchlose, schwach opalisierende Fl., die Lackmus rötet u. Curcuma braunrot färbt (Bors.). Es ist eine Lsg. von Eiereiweifs in wenig W., wird in der Technik zum Klären von trüben Fll., als Fixiermittel in der Zeugdruckerei etc. gebraucht. Als Eiereiweifs charakterisiert durch schnelle Fällbarkeit mit A. im Gegensatz zum Serumeiweifs. Bei seiner Darst. wird Essigs. zugesetzt, die nachträglich neutralisiert wird. Aufser dieser keine org. S. nachweisbar. NaCl und Phosphate wurden in den Mengen nachgewiesen, die dem Hühnereiweifs entsprechen. Gelatine, Glycerin, Traubenzucker wurden nicht nachgewiesen. Das Präparat dient als Bindemittel für Wurstfüllsel, das aus zu trockenem Fleisch besteht, ist somit eine Fälschung. Aufserdem ist der Zusatz der Bors. bedenklich, die Diarrhöen und vermehrten Eiweifszerfall veranlafst. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **2**. 172—73. 25/6. Ludwigshafen a. Rh.) HAEFCKE.

Untersuchung *von verfälschtem Ahorn- und Rohrzucker.* Die untersuchten Prodd. zeigten folgende Zusammensetzung:

	Wasser	Asche	Reduz. Zucker	Rohr-zucker	Dextrine	Zugesetzter Stärkezucker
Ahornzuckersirup	29,58	0,30	55,54	10,56	4,02	etwa 80%
„	30,54	0,27	19,23	37,62	12,64	„ 30 „
„	26,59	0,15	19,47	35,70	18,09	„ 60 „
„	31,17	0,35	10,90	47,50	—	„ 10 „
Rohrzuckersirup	25,34	0,13	32,46	10,47	31,70	„ 83 „
„	24,43	2,00	37,04	13,28	23,25	„ 60 „
„	27,60	1,50	28,72	16,70	25,33	„ 50 „
„	26,46	1,12	35,21	12,93	24,98	„ 60 „
„	18,40	0,85	38,75	0,71	—	Reiner Stärkesirup mit Melasse gefärbt
Sorghumzuckersirup	22,37	1,07	38,00	8,89	26,97	etwa 70%

(Annal Report Dairy and Ford Commissioner Ohio **1894**. 27; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **10**. 40.) SCHMITZ-DUMONT.

Analytische Chemie.

Uno Collan, *Über die Bestimmung von schwefliger Säure und Schwefelsäure in den Verbrennungsprodukten des Leuchtgases.* Über das Verhältnis zwischen dem bei der Gasverbrennung entstehenden SO_3 und SO_2 gehen die Ansichten verschiedener Autoren weit auseinander. Der erste, welcher die Frage experimentell prüfte, YOUNG, kam zu dem Resultat, daſs fast der ganze im Gase enthaltene S in der Flamme zu SO_2 verbrannt werde. Auch die neuesten Unterss., welche von M. DENNSTEDT und C. AHRENS angestellt wurden, scheinen YOUNG's Ergebnisse zu bestätigen. Die Verss. bestanden in der Verbrennung von Leuchtgas in dem von POLECK konstruierten App. unter Benutzung von NaOH-Lsg. als Absorptionsfl. Nach vollendeter Verbrennung wurde die Fl. mit HCl angesäuert, SO_2 vertrieben und SO_3 ausgefällt. SO_3 wurde aus der Differenz des Gesamt- und Sulfat-S berechnet. YOUNG's Verf. ist fehlerhaft, weil dabei die Oxydierbarkeit von SO_2 in alk. Absorptionsfl. gesteigert wird durch die mitgerissene überschüssige Luft. — Zur direkten Bestimmung der SO_2 benutzte Vf. die bekannte Rk. von SO_2 auf reine CrO_3-Lsg.:

$$2CrO_3 + 3SO_2 = Cr_2(SO_4)_3.$$

CrO_3-Lsg. wird bei gröſserer Verd. selbst bei Temperaturen bis 50° weder von Leuchtgas, noch von den Verbrennungsprodd. einer S-freien Flamme reduziert, und der Überschuſs an CrO_3 läſst sich oxydimetrisch oder jodometrisch leicht bestimmen. Die Verbrennung des Leuchtgases (50 l) geschah im DREHSCHMIDT'schen App. zur Gesamt-S-Bestimmung. Auf die 3 Absorptionsapp. wurde ein genau gemessenes Vol. N.-CrO_3-Lsg. (1—3 ccm) verteilt. Es ergab sich, daſs 89—93% des Gesamt-S in Form von SO_2 vorhanden waren, jedenfalls erscheint der gröſste Teil des S als SO_3 im Verbrennungsprod. Weiterhin gelang es Vf., den Nachweis zu führen, daſs das von YOUNG und später von DENNSTEDT und AHRENS benutzte Absorptionsmittel, eine stark alk. Fl., SO_2 leicht oxydiert: in einem Falle wurden von reiner trockener SO_2 93,3%, in einem zweiten Falle 92,5% zu SO_3 oxydiert. Vf. glaubt also, die abweichenden Resultate von YOUNG, DENNSTEDT und AHRENS u. a. lediglich auf eine fehlerhafte Versuchsanordnung zurückführen zu müssen. (Z. Anal. Chem. **34**. 148—58. [Oktober 1894.] Helsingfors.) HEFELMANN.

H. C. Sherman, *Die Bestimmung des Stickstoffs in Düngemitteln, die Nitrate enthalten.* Der Vf. hat den Einfluſs gewisser Abänderungen der von der Vereinigung amerikanischer Agrikulturchemiker vorgeschriebenen Ausführung der Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL geprüft. Stickstoffverluste treten namentlich bei Zusatz des Säuregemisches und bei der ersten Erwärmung auf, wenn viel Nitrate u. Chloride zugegen sind. Es ist gut, das Säuregemisch abzukühlen, ehe man es zur Substanz bringt, u. einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur zu digerieren, ehe man Zinkstaub zusetzt. Nach der GUNNING'schen Methode kann man in Ggw. von viel Salpeterstickstoff u. Chloriden nicht so gute Resultate erhalten, als nach der KJELDAHL'schen Methode. Am besten ist die Methode von WINTON, nach welcher die Substanz mit dem Säuregemisch zwei Stunden unter Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur behandelt wird; dann wird Zinkstaub zugefügt und erwärmt, und erst nachher wird Kaliumsulfat zugefügt und die Oxydation beendigt. (J. Amer. Chem. Soc. **17**. 567 bis 576. Juli.) BODLÄNDER.

E. G. Runyan und **H. W. Wiley**, *Über die Bestimmung kleiner Mengen von Phosphorsäure nach der Citratmethode.* Versetzt man die Lösung eines Phosphats, welche kleine Mengen Thonerde und Eisenoxyd enthält, mit Citronensäure in beträchtlichem Überschuſs, so kann man die Phosphorsäure frei von Eisen und Thonerde durch NH_3 und Magnesiummixtur ausfällen. In natürlichen Phosphaten, die mehr als 6% Phosphors. enthalten, kann man auf diesem Wege die Phosphorsäure schneller und minder kostspielig bestimmen, als mit Hilfe von Molybdatlsg. Aus Lagg. armer Phosphate findet aber hierbei keine vollkommene Fällung der Phosphorsäure statt. Man kann auch in diesem Falle die Phosphors. nach der Citratmethode genau bestimmen, wenn man durch Zusatz einer genau bekannten Menge eines natürlichen oder künstlichen Phosphats den Phosphorsäuregehalt der Lsg. vor der Fällung steigert und von der Gesamtmenge der erhaltenen Phosphors. die zugesetzte Menge abzieht. Ein solcher Zusatz ist immer ratsam, wenn der Gehalt des Phosphats nicht über 10% steigt. Ob diese Methode auch für die Unters. von Aluminium- u. Eisenphosphaten zu empfehlen ist, haben die Vff. noch nicht festgestellt. (J. Amer. Chem. Soc. **17**. 513—16. Juli.) BODLÄNDER.

Otto Brunck, *Über die Bestimmung des Antimons als antimonsaures Antimonoxyd.* BUNSEN hat das von ihm begründete Verf., Sb als Sb_2O_4 zu bestimmen, später selbst fallen lassen und durch die Bestimmung des Sb als Sb_2S_5 ersetzt, weil die Zersetzungstemperatur des Sb_2O_4 nicht viel höher liege als dessen Bildungstemperatur, so daſs es schwierig sei, Sb-Verluste zu vermeiden. Er konnte 0,1 g Sb_2O_4 in 6 Stdn. vollständig verflüchtigen. Entgegen dieser Thatsache führen die meisten Lehrbücher an, daſs Sb_2O_4 unschm. und völlig glühbeständig sei. Zur Aufklärung dieser Widersprüche oxydierte Vf. reines Sb mit HNO_3 im bedeckten Uhrglase, verdampfte zur Trockne, erhitzte den Rückstand gelinde, dann bis zur Rotglut im offenen Tiegel, bis Gewichtskonstanz eintrat. Selbst bei stundenlangem Verweilen in heller Rotglut blieb das Sb_2O_4 völlig konstant und entsprach genau der Menge des angewandten Sb. Wurde dagegen Sb_2O_4 im bedeckten Tiegel geglüht, so zeigte die Innenseite des Deckels schon nach 5 Minuten ein kryst. Sublimat von Sb_2O_3, während dem Tiegel ein weiſser Rauch entstieg. Ohne Deckel 1 Stde. lang weiter erhitzt, nahm das Gew. des Rückstandes nicht mehr ab. Die Red. des Sb_2O_4 beim Erhitzen im bedeckten Tiegel ist lediglich auf den reduzierenden Einfluſs der Flammengase zurückzuführen; denn als der bedeckte Tiegel in eine kreisförmig ausgeschnittene Asbestpappe genau eingepaſst und geglüht wurde, trat nicht die geringste Zers. des Sb_2O_4 in Sb_2O_3 und O ein. Bei Abschluſs der Flammengase beim Glühen des Sb_2O_4 ist mithin das alte BUNSEN'sche Verfahren exakt und weit einfacher als die

übrigen Methoden. (Z. Anal. Chem. **34**. 171—74. Freiberg. Chem. Lab. d. Berg-Akademie.) HEFELMANN.

C. L. Hare, *Eine neue Vorschrift zur qualitativen Trennung der Metalle der Eisengruppe.* Man fällt Eisenoxyd, Thonerde und Chromoxyd durch NH_3, kocht den Nd. zur Lsg. der Thonerde mit Natronlauge und fällt dieselbe aus dem angesäuerten Filtrat durch NH_3. Der Nd. von Eisen- und Chromhydroxyd wird mit Natronlauge und Natriumsuperoxyd gekocht, und die Chroms. im Filtrat vom Eisenhydroxyd wird durch Bleiacetat nach Ansäuern mit Essigs. nachgewiesen. Aus der ammoniakal. Filtrat der Hydroxyde von Eisen, Aluminium und Chrom wird durch frisches Schwefelammonium Kobalt und Nickel gefällt, der Nd. wird durch HCl von Mangan und Zink befreit und in Königswasser gelöst. Die Lsg. dampft man zur Verjagung der Hauptmenge der freien S. ein, verd. und setzt Weins. im geringen und Natronlauge im grofsen Überschufs hinzu. Man leitet H_2S durch die Lösung, filtriert vom allein ausgefallenen Schwefelkobalt und erkennt das in Schwefelnatrium l. Nickelsulfid durch die dunkle Färbung der Lsg. oder, nach Fällung durch HCl, mittels der Boraxperle. Das zur Fällung der Sulfide von Kobalt und Nickel benutzte Schwefelammonium mufs frisch sein, weil schwefelhaltiges Schwefelammonium einen Teil des Nickelsulfids l. (J. Amer. Chem. Soc. **17**. 537—39. Juli.) BODL.

G. Grigge, *Über eine Fehlerquelle bei der Untersuchung des Harnes auf Traubenzucker.* Durch den Genufs von Rhabarber gelangte die FEHLING'sche Lsg. reduzierende Chrysophans. in den Harn; dieselbe ist vor der Zuckerprüfung durch Pb-Essig zu entfernen. (Boll. chim. farm. **1895**. 609; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **10**. 43.) SCHMITZ-DUMONT.

E. Riegler, *Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Traubenzuckers.* schlägt vor, das nach dem bekannten ALLIHN'schen Verf. abgeschiedene Cu_2O anst in metallisches Cu in salpetersaures Cu überzuführen u. nach DE HAËN jodometrisch zu bestimmen:

$$2Cu(NO_3)_2 + 2KJ = 2KNO_3 + Cu_2J_2 + J_2,$$

wonach 1 Jod (127) 1 Cu (63,5) entspricht. Ausführung: Der aus je 30 ccm CuSO$_4$-Lsg. u. Seignettesalzlsg. durch Zusatz von 25 ccm einer 1%igen Zuckerlsg. erhaltene und ausgewaschene Cu_2O-Nd. wird in 20 ccm sd. HNO_3 (D. 1,1) gel. und die Lsg. auf 100 ccm gebracht. Die überschüssige HNO_3 wird durch Zusatz von etwas Na_2CO_3 bis zur bleibenden Trübung u. Zugeben von einigen Tropfen H_2SO_4 vor entfernt. 25 ccm dieser Lsg. werden mit 1 g KJ, in 5 ccm W. gel., versetzt, 10 Min. stehen gelassen u. unter Zufügen von Stärkelsg. mit $^1/_{10}$ Natriumthiosulfatlsg. titriert. Die gefundene freie Jodmenge giebt mit 2 dividiert die in der salpetersauren Cu-Lsg. vorhandene Cu-Menge, aus welcher der Traubenzuckergehalt nach bekannter Tabelle berechnet wird. (Wien. med. Bl. **22**. 344; Apoth.-Ztg. **10**. 442. 26/6. Jassy.) v. SODEN.

M. Dennstedt und **F. Voigtländer**, *Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung der Stärke.* Die Intensität der in einer Stärkelsg. durch Jod hervorgerufenen Blaufärbung ist der Stärkemenge direkt proportional. Vff. bauen darauf eine kolorimetrische Bestimmung der Stärke. Die Einw. von Temperatur und verschiedenen Salzen umgeht man durch Verwendung von dest. W. zur Herstellung der Lsgg. und Innehalten gleicher Temperaturen. Kocht man wenig Stärke in viel W., so ist in der Fl. die Stärkegranulose so fein verteilt, dafs sie sich wie eine Lsg. verhält, während die Stärkecellulose zu Boden sinkt. Letztere geht erst beim Kochen unter Druck in Lsg. Vff. stellten kolorimetrisch zwischen beiden das Verhältnis für Weizenstärke als anscheinend konstant auf 90,5 : 100 fest. Für die Herstellung der Lsgg. von bekanntem Gehalt wendet man eine möglichst reine Stärke derselben Art an. Man bestimmt, nachdem man sich u. Mikr. von der Reinheit der als Norm

dienenden Stärke überzeugt hat, Feuchtigkeit, Asche, Protein und Fett und nimmt die Differenz als reine Stärke an. Man wägt alsdann für jede Bestimmung auf 4 Stellen genau die Menge ab, die 0,5 g Stärke entspricht. Man löst in einem 2 l-Kolben durch lebhaftes Kochen in 1 l W., kühlt ab, füllt genau auf 1 l auf, läfst die Stärkecellulose sich absetzen und mifst von der überstehenden Fl. in einer Reihe von in $^1/_2$ ccm geteilte 100 ccm-Mischcylinder möglichst gleicher Höhe und Weite je 5 ccm ab. Jeder Cylinder erhält 1 Tropfen einer etwa 2%igen KJ-Lsg. und wird auf 100 ccm aufgefüllt. Der Jodzusatz mufs so abgemessen sein, dafs ein mittelhelles Blau entsteht. Man stellt am besten die Cylinder auf weifser Unterlage unter einem Winkel von 45° auf. Da es leichter ist, eine Farbe zwischen eine hellere und eine dunklere einzustellen, mifst man sich am besten mehrere Cylinder mit 4,9 ccm und mehrere mit 5,1 ccm ab, nimmt von ersteren den hellsten und von letzteren den dunkelsten und stellt den zu untersuchenden zwischen diese beiden ein. Von dem zu untersuchenden Prod. bestimmt man zunächst die Feuchtigkeit, wägt die 0,5 g der Trockensubstanz entsprechenden Menge ab und stellt die Lsg. wie oben her. Man nimmt den Durchschnitt aus einer gröfseren Zahl von Bestimmungen. Die Lsgg. sind stets frisch zu bereiten. Geringere Mehle geben bei der beschriebenen Behandlung keine Blau-, sondern Violettfärbung. Man kann dem abhelfen, indem man die abgewogene Menge mit A anrührt und stehen läfst, mit der Saugpumpe auf einem stärkefreien Filter abfiltriert, nach einander mit A., Ä. und nochmals mit A. auswäscht und dann Filter und Mehl in den Kolben giebt. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **2**. 173—76. 25/6. Hamburg. Chem. Staats-Labor.) HAEFCKE.

Friedrich Gantter, *Zum Nachweis von Blutflecken in gerichtlichen Fällen.* (Z. Anal. Chem. **34**. 159—60. — C. **95**. II. 258.) HEFELMANN.

W. Niebel, *Zur Frage des chemischen Nachweises von Pferdefleisch.* Das Verf. von EDELMANN und BRÄUTIGAM auf Grund der Glykogenrk. mit J, wird als ungeeignet kritisiert, da Glykogen auch im Fleisch von Hunden, Katzen, ganz jungen Kälbern, in den Lebern von Schlachttieren und im Fleischextrakt (bis 1,5%) vorhanden ist. In Dauerwürstchen aus Pferdefleisch fanden die genannten Autoren stets Glykogen, obgleich es darin meist vollständig zers. ist. Ganz unsicher wird die Rk. bei Würsten, da die darin enthaltenen, aus Stärke entstandenen Dextrine mit J ganz ähnlich wie Glykogen reagieren und sich nicht entfernen lassen. Zum Nachweis des Glykogens ist es nicht genügend, an der Abkochung von Wurst oder Fleisch mit J einen roten Farbenton zu beobachten, sondern es mufs rein isoliert werden. Für Ggw. von Pferdefleisch in einer Fleischware spricht neben dem Glykogengehalt eine braunrote Farbe; nur bei dem Fleisch ganz junger Fohlen fehlt diese Färbung. Ist in dem Untersuchungsobjekt bereits alles Glykogen zers., so zeigt bei Abwesenheit von Stärke und Dextrin ein Gehalt von mehr als 1% Traubenzucker in der entfetteten Trockensubstanz im Verein mit der rotbraunen Farbe Pferdefleisch an. (Ztschr. Fleisch- u. Milchhyg. **1895**. 86; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **10**. 1.) SCHMITZ-DUMONT.

Drechsler, *Zur Frage des chemischen Nachweises von Pferdefleisch.* Bei verschiedenen Proben Rindfleisch wurde mit J-Lsg. eine weinrote Rk. erhalten. (Ztschr. Fleisch- und Milchhyg. **1895**. 107; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **10**. 2.) SCHMITZ-DUMONT.

Technische Chemie.

Edward Hart, *Über Kondensation und speziell über die Kondensation der Salpetersäure.* Um mit der geringsten Menge Kühlwasser die gröfste Wirkung zu er-

zielen, konstruiert der Vf. Kühlröhren, die mit schwacher Neigung über einander angeordnet sind, so dafs die Dämpfe einen zickzackförmigen Weg durchlaufen. Über die Kühlröhren rieselt W., welches nicht nur dadurch Wärme aufnimmt, dafs es sich auf 100° erhitzt, sondern in wesentlich verstärktem Mafse auch dadurch, dafs es verdampft. Aufser durch geringen Wasserverbrauch zeichnet sich der praktisch erprobte Kühlapparat durch geringe Anlagekosten und durch Raumersparnis aus. (J. Amer. Chem. Soc. **17**. 576—79. Juli.) BODLÄNDER.

Edward Hart, *Einige Punkte in der Destillation der Salpetersäure.* Die Bildung des Stickstoffdioxyds bei der Fabrikation der Salpeters. im grofsen Mafsstabe aus eisernen Gefäfsen ist gröfser als bei der Dest. im Laboratorium. Es liegt dies hauptsächlich an der Einw. der strahlenden Wärme auf die Salpetersäuredämpfe bei langsamer Dest. Durch schnelle Kühlung in dem vom Vf. vorgeschlagenen Kühler kann die Dest. sehr beschleunigt und die Bildung des Stickstoffdioxyds sehr verringert werden. Wenn die Schwefels. etwas verd. ist, erhält man reinere Salpeters., weil das W. die Zers. beschleunigt. Das Schäumen rührt hauptsächlich von der Wasserabgabe durch das saure Natriumsulfat unter Bildung von Pyrosulfat her. Wenn die Temperatur bei der Dest. 133° erreicht, erfolgt die Bildung der Salpetersäuredämpfe mit fast explosionsartiger Heftigkeit, die der Vf. mit der plötzlichen Krystallbildung aus übersättigten Lsgg. vergleicht. (J. Amer. Chem. Soc. **17**. 580 bis 584. Juli.) BODLÄNDER.

A. Herzfeld, *Über die Verwendbarkeit der Tollens'schen Formaldehydlampe in der Zuckerfabrikation.* Mit der neuen Lampe (**95**. I. 729) stellte Vf. folgenden Versuch an. 2 grofse Bechergläser wurden mit einer nahezu neutralen Raffinadelsg. von 40° Brix, die Phenolphtaleïn eben rötete, gefüllt; zu dem einen wurden 3 Tropfen Bouillon und zu dem anderen dasselbe und 3 Tropfen saure Milch gesetzt. Beide Gläser wurden mit einem Schälchen saurer Milch unter eine Glasglocke gestellt, die alle 8 Tage gelüftet wurde. Eine zweite ebenso angeordnete Glasglocke wurde beim jedesmaligen Abheben kurze Zeit über die brennende Formaldehydlampe gehalten. Nach 5 Wochen war unter Glocke I die Milch eingetrocknet unter einer grünen Schimmelhaut, die sich auch auf den stark sauer reagierenden Zuckerlsgg. gebildet hatte. Diese letzteren enthielten 1,5 und 1,7% Invertzucker. Unter Glocke II zeigte sich keinerlei Schimmelhaut, die Milch war weifs eingetrocknet; die Zuckerlsgg. hatten die ursprüngliche Rk. gegen Phenolphtaleïn und enthielten 0,22, bezw. 0,26% Invertzucker. Die Lampe wird treffliche Dienste thun bei der Desinfizierung von Zuckerböden, auf denen schimmlige Zucker gelagert haben, und hoffentlich auch das Fortschreiten begonnener Inversion auf dem Boden verhindern können. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1895**. 529—30. Berlin. Labor. d. Ver. f. Zuckerrüb.-Ind.) HAEFCKE.

William D. Horne, *Die Entkohlung der Knochenkohle.* Um die bei der Reinigung von Zuckersäften, Öl, Petroleum etc. verwendete Knochenkohle wieder aufzufrischen, wird dieselbe in geschlossenen Öfen erhitzt. Hierbei setzt sich infolge der trockenen Dest. der absorbierten Stoffe Kohle in den Poren der Knochenkohle ab, wodurch dieselben verstopft werden, so dafs die Kohle mehr oder minder schnell unbrauchbar wird. WEINRICH hat einen Apparat angegeben, in welchem die Auffrischung gebrauchter Knochenkohle durch schwaches Erhitzen bei Luftzutritt erfolgt. Völlig erschöpfte Knochenkohle wird hierbei in einem rotierenden Cylinder so stark erhitzt, dafs der gesamte Kohlenstoff oxydiert wird, und nur ein Netzwerk der anorganischen Substanz zurückbleibt. Man imprägniert die Asche mit Sirup, Leim oder anderen organischen Substanzen, trocknet u. unterwirft ohne Luftzutritt der trockenen Dest., wobei sich in den Poren Kohle absetzt, deren Absorptionsfähigkeit ebenso grofs ist, wie die der ursprünglichen Knochenkohle. In anderen Fällen genügt es, aus Knochenkohle, deren Poren sich zu sehr verstopft haben, durch mäfsige Erwär-

mung im schwachen Luftstrom einen Teil des Kohlenstoffes durch Oxydation zu entfernen. Der Vf. hat mit diesem Verf. Verss. in gröſserem Maſsstabe angestellt. Es ergab sich, daſs die Absorptionsfähigkeit der Kohle nach dieser Auffrischung sehr gut ist, daſs die Menge des Calciumcarbonats bei mäſsigem Erhitzen nicht abnimmt, daſs das Calciumsulfid zum Teil oxydiert wird, und daſs der Verbrauch an Knochenkohle fast völlig auf Null reduziert wird. (J. Amer. Chem. Soc. **17**. 503—10. [12/4.*]; Chem. News **71**. 289—91. 14/6.) BODLÄNDER.

Comboni und **Manzato**, *Fluorwasserstoffsäure des Handels.* Es fand sich in der für Brennereizwecke verwandten S. immer H_2SO_4, H_2SiF_6 und, wenn in Bleigefäſsen aufbewahrt, reichliche Mengen von $PbSiF_6$. (Atti Scuola Conegliano **1**; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **10**. 109.) SCHMITZ-DUMONT.

H. Schjerning, *Untersuchungen über die in der Bierwürze vorhandenen amorphen, stickstoffhaltigen organischen Verbindungen.* In der früheren Arbeit über denselben Gegenstand (**94**. II. 179) hatte Vf. erwähnt, daſs die Sn-Fällung der absoluten Ba-Fällung gleich sei. Diese Behauptung hat sich als unhaltbar erwiesen. Die Fällung des Sn ist vielmehr mit der absoluten Pb-Fällung und die absolute Ba-Fällung mit der Pb-Sn-Fällung identisch. Aus seinen Verss. zieht Vf. jetzt folgende, wenigstens für das vorläufige Verständnis der Natur der einzelnen Fällungen wichtigen Schlüsse: 1. Die gesamte Menge von NH_4-Salzen des Malzes wird unabhängig von der Maischtemperatur in der Würze vollständig gelöst. Die NH_3-Menge wird während des Maischens weder vermehrt, noch vermindert. — 2. Die gröſste Löslichkeit für die im Malz vorhandenen N-Verbb., sowie der höchste Peptonisierungsgrad treten bei ca. 60° ein. — 3. Entsprechend der MULDER'schen Auffassung scheinen die amorphen N-haltigen organischen Verbb. in der Würze einem stark zus. Grundproteïnstoffe zu entstammen. — 4. a) Die Sn-Fällung (= absol. Pb-Fällung) scheint die den Albuminen am nächsten stehende Proteïnfällung zu enthalten und wird daher als „Albumin" bezeichnet. b) Die Pb-Sn-Fällung (= absol. Ba-Fällung) ist zwar noch unbekannt, scheint jedoch ein nucleïnartiges Spaltungsprod. zu sein und wird daher vorläufig „Denucleïn" genannt. c) Die absol. Fe-Fällung scheint von einem zwischen den Albuminen und den wirklichen Peptonen stehenden Proteïnstoffe herzurühren und wird daher als „Propepton" bezeichnet. d) Die absol. Ur-Fällung ist als wirkliches „Pepton" zu erachten. — 5. Die Peptonmenge wird hauptsächlich auf Kosten des Albumins, die Propeptonmenge vorzüglich auf Kosten des Denucleïns gebildet. (Z. Anal. Chem. **34**. 135—47. [Oktober 1894.] Kopenhagen. Chem. Labor. Neu-Carlsberg.) HEFELMANN.

V. Martinand, *Einwirkung der Luft auf den Weinmost.* Vf. hat die Einw. der Luft auf die Bestandteile des Weinmostes vor der Gärung dadurch bestimmt, daſs letztere durch antiseptische Mittel oder durch Abkühlen aufgehalten wurde. Aus seinen Verss. schlieſst Vf.: 1. Von allen Bestandteilen des Mostes ist der rote Farbstoff am leichtesten oxydierbar. — 2. In den Mosten vom Typus PETIT-BOUCHET ist ein oxydierbarer u. ein weniger oder nicht oxydierbarer Farbstoff vorhanden. Letzterer verhindert nicht die weitergehende Einw. der Luft auf andere Bestandteile des Mostes. — 3. Das Boukett des Weines rührt nicht allein von dem im Most vorgebildeten und von dem während der Gärung gebildeten Boukett her, sondern bildet sich auch bei einigen Arten durch die Einw. der Luft auf die Bestandteile des Mostes. — 4. Die Färbung der weiſsen Weine und deren Madeirageschmack kommen von der Oxydation, nicht von der Gärung des Mostes her. — 5. Weiſse Weine können aus schwarzen Weintrauben bereitet werden, indem man den Most abkühlt, um die Gärung aufzuhalten, der Einw. der Luft aussetzt, um den Farbstoff zu fällen, und dann filtriert, um eine erneute Färbung bei der Gärung zu verhindern. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1426—28. [24/6.*].) HESSE.

Jean Walter, *Notix über ein neues Verfahren zur Darstellung von Diphenyl-methanderivaten und ihre Überführung in Farbstoffe.* Den Inhalt dieses im Jahr 1887 deponierten versiegelten Heftes bilden die seitdem durch eine grofse Reihe von Patenten bekannt gewordenen Synthesen von Diamidodiphenylmethan, von Auramin u. von Farbstoffen der Triphenylmethanreihe mittels Formaldehyd. Ferner beschreibt Vf. die Diazotierung des Diamidodiphenylmethans, Herstellung von Azofarbstoffen mittels desselben und Überführung der letzteren in Induline. Vf. erwähnt noch, dafs man auch direkt Methylalkohol mit aromatischen Aminen mittels Dichromat zu Farbstoffen oxydieren könne, jedoch nur mit schlechter Ausbeute. (Versiegeltes Heft, vom Vf. deponiert den 13. Mai 1887; Bull. Soc. ind. Mulhouse **1895**. Februar-März; Sep. v. Vf.) MUHLERT.

Jean Walter, *Notix über neue Synthesen von Triphenylmethanderivaten.* Beim Erhitzen von Perchlormethylameisenäther mit Dimethylanilin am besten unter Zusatz von $AlCl_3$, $ZnCl_2$ etc. bildet sich, je nach den angewandten Mengen der Substanzen, Violett oder Tetramethyldiamidobenzophenon. Letzteres läfst sich durch Reduktion mit Soda u. Zinkstaub in Hydrol oder andererseits in das Chlorid des Benzophenons überführen. Beide kondensieren sich mit aromatischen Aminen zu Farbstoffen. Ähnliche Rkk. werden erhalten mit Perchlormethyläther und den Äthern der Chlorameisens. und auch mit Ameisens. selbst. (Versiegeltes Heft, vom Vf. deponiert den 1. April 1884; Bull. Soc. ind. Mulhouse **1895**. Februar-März; Sep. v. Vf.) MUHLERT.

Charles S. Boyer, *Interpretation einiger Resultate der Analyse von Gelbbeerenextrakt.* Es wurden der Wassergehalt, die in A. l. Bestandteile, die Asche darin und die Gesamtasche bestimmt. Ein gröfserer Gehalt an organischen in A. unl. Stoffen deutet darauf, dafs die Extraktion unter Druck vorgenommen war, während bei Extraktion in offenen Gefäfsen der Gehalt an in A. unl. organischen Stoffen nur 3,81% der Trockensubstanz beträgt. Die Asche enthielt bei Extraktion in offenen Gefäfsen 46,83% Kalk und Magnesia, bei Extraktion unter Druck 62,15%. Beimengung des Extraktes von Quercitronrinde ist durch das Verhalten gegen Thonerde u. Zinnbeize zu erkennen. (J. Amer. Chem. Soc. **17**. 518—21. Juli.) BODLÄNDER.

H. Vogel, *Über die Verwendung des Acetylens.* Aus 1 kg Calciumcarbid, von Neuhausen bezogen (Preis 50 Pfg.), wurden nur 180 l Acetylen anstatt theoretisch 345 l erhalten. Das Gas hat einen unangenehmen Geruch und greift Messingteile stark an, so dafs dieselben vernickelt werden müssen. Es brennt mit blendend heller Flamme, die Brenner setzen jedoch stark Rufs ab u. verstopfen sich rasch. Mischungen von Acetylen mit Luft oder Leuchtgas geben sehr ungleiche Flammen. Da bei einer Ausbeute von 200 l Acetylen aus 1 Kilo Carbid sich der Preis des Gases auf ca. 3 Mark für 1 cbm stellen würde, so ist, abgesehen von den oben erwähnten Übelständen, an eine technische Verwendung vorläufig nicht zu denken. (Apoth.-Ztg. **10**. 450. 29/6.) v. SODEN.

Astrolight, ein Pulver aus 4 Tln. durch Methylviolett gefärbtem Kochsalz und 1 Tl. Campher, soll dem Petroleum zur Erhöhung der Leuchtkraft zugesetzt werden. (Apoth.-Ztg. **1895**. 119; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **10**. 126.) SCHMITZ-D.

F. Westphal, *Über das Leuchten des Gasglühlichtes.* Dem Vf. ist es nicht gelungen, einen Glühkörper durch Erhitzen in einem Platintiegel mit aufgelegtem Deckel über der Gebläseflamme zum Leuchten zu bringen und auch im schwer schmelzbaren Glasrohr war das nicht möglich, weder in einer Luftatmosphäre, noch in einer solchen von Wasserstoff, Sauerstoff, Wasserdampf, Kohlenoxyd, Kohlensäure oder Acetylen. Gute Glühkörper erleiden nur eine geringe Gewichtsveränderung beim Glühen, so dafs auch die Verflüchtigung der Oxyde nicht die Ursache des Leuchtens sein kann. Der Vf. nimmt an, dafs die chemische Rk. in der Flamme direkt, nicht

durch die Temperaturerhöhung das Leuchten bedinge, indem vielleicht die Oxyde der seltenen Metalle als Sauerstoffüberträger dienen und abwechselnd durch das Gas reduziert, durch den Sauerstoff oxydiert werden. — Die Redaktion der Zeitschrift für Gasbeleuchtung tritt dem entgegen; die im Platintiegel und im Verbrennungsofen erreichbare Temperatur ist weit niedriger als die der Flamme, so dafs es wohl möglich sei, dafs jene nicht ausreiche, den Glühkörper auf Weifsglut zu bringen, wohl aber die direkte Flammentemperatur. (J. f. Gasbel. **38**. 363. 8/6. Charlottenburg.)

BODLÄNDER.

Patente.

Georg Tobias, Berlin, *Darstellung von Brenzcatechin.* Behufs Spaltung phenolsulfosaurer Salze pflegte man bisher, wie bei sulfosauren Salzen überhaupt, deren wässerige Lsg. mit starken Mineralss., wie Salzs., Schwefels. etc., in geschlossenen Gefäfsen unter Druck oder die Lsg. der Salze in wasserhaltiger Schwefels. in offenen Gefäfsen, eventuell im Dampfstrom zu erhitzen. Die Hydrolyse sulfosaurer Salze von Phenolen kann nun meist viel vorteilhafter bewirkt werden durch genügend langes Erhitzen ihrer konz. wss. Lsg. auf entsprechende Temperaturen ohne jeden Zusatz von S. Die Darst. von Brenzcatechin erfolgt demgemäfs in der Weise, dafs man entweder die aus dem Bariumsalz erhaltene freie Disulfos. mit W. oder die nach der Patentschrift Nr. 81 210 erhaltene wss. Lsg. von brenzcatechindisulfosaurem Natron für sich in geschlossenen Gefäfsen auf oberhalb 150° liegende Temperaturen erhitzt. Die bisherige Ausbeute betrug bei Versuchen in kleinerem Mafsstab einige 80% vom Gewicht des in Arbeit genommenen Phenols. (Patentbl. **16**. 442. DRP. 81 209. 26/5. 94.)

Georg Tobias, Berlin, *Darstellung von Alkalisalzen der Brenzcatechindisulfosäure.* Während die von KEKULÉ angegebene Bildung von Brenzcatechin in der Kalischmelze der Phenol-o-sulfos. erst bei so hoher Temperatur erfolgt, dafs der gröfste Teil des Brenzcatechins dabei völlig oxydiert wird, hat sich gezeigt, dafs die Phenoltrisulfos. in der Alkalischmelze bei einer erheblich niedrigeren Temperatur eine in Orthostellung befindliche Sulfogruppe gegen Hydroxyl vertauscht. Kaliumhydrat bewirkt diese Umsetzung bereits bei 210—220°, Natriumhydrat bei 240—260°. Die entstehende Brenzcatechindisulfos. dürfte identisch sein mit der von COUSIN (C. r. d. l'Acad. des sciences **117**. 113) durch Sulfierung von Brenzcatechin dargestellten. Die zur Darst. verwendete Phenoltrisulfos. läfst sich nach Patent Nr. 51 321 durch Sulfierung von Phenol mit rauchender Schwefelsäure leicht gewinnen. (Patentbl. **16**. 442. DRP. 81 210. 26/5. 94.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Herstellung von Hydrochinoncarbonsäure und deren Homologen.* Nach den Angaben der Patentschrift Nr. 81 068 erhält man durch Oxydation der Phenole in wss. Lsg. mittels Persulfat Hydrochinonderivate. Es hat sich nun weiter ergeben, dafs man vermittels der Persulfate in wss. Lsg. auch bei den Carboxylderivaten des Phenols mit freier p-Stellung eine Hydroxylierung bewirken kann, und dafs sich hierbei ebenfalls eigenartige Zwischenprodd. bilden, die als Derivate der Phenolschwefels. aufzufassen sind, die aber beim Erwärmen mit S. in die entsprechenden Oxyphenolderivate übergehen. Das Verfahren ist das der erwähnten Patentschrift. Es wurden so erhalten: aus Salicyls. Hydrochinoncarbons., aus den Kresotinss. Homohydrochinoncarbonss. Die aus o-Kresotins. erhaltene Homohydrochinoncarbons. schmilzt bei 215°, die aus m-Kresotins. erhaltene bei 205°. (Patentbl. **16**. 480. DRP. 81 297. 3/5. 94.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Darstellung von m-Kresol.* In ähnlicher Weise, wie man nach der Patentschrift Nr. 79 028 durch Verschmelzen der m-Disulfos. des Naphtalins o-Toluyls. erhält, kann man m-Kresol darstellen, indem man die von der Naphtalin-m-disulfos. sich ableitenden Trisulfoss., welche eine Sulfogruppe im noch nicht substituierten Benzolrest, und zwar in epi- oder peri-Stellung zur α-Sulfogruppe enthalten, oder die Prodd., welche entstehen, wenn man in diesen Trisulfoss. eine

oder zwei Sulfogruppen durch OH, bezw. NH_2 ersetzt, mit Ätzalkalien auf 150—3 in offenen oder geschlossenen Gefäßen erhitzt. Das m-Kresol entsteht dabei Spaltungsprod. der zunächst gebildeten, in der Natronschmelze jedoch nicht bes digen m-Oxytoluylss. (Patentbl. **16**. 480. DRP. 81 484. 10/1. 94.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Darstellung Homologen des Vanillins.* An Stelle des im Hauptpatent zur Anwendung kommen Halogenmethyls, bezw. des methylschwefelsauren Salzes läßt man die äquivale Mengen anderer Halogenalkyle, wie Halogenäthyl, -propyl, -butyl, -isobutyl, be anderer alkylschwefelsauren Salze, wie äthyl-, propyl-, butyl-, isobutyl-schwefelsau Salz, auf die Salze der Verbindungen vom Typus des p-Benzolsulfoprotocatechu dehyds einwirken und spaltet sodann aus den entstandenen aromatischen Sulfoäth der Homologen des Vanillins dieses durch Verseifung ab. Der Protocatechualdehy m-äthyläther krystallisiert aus heißem Wasser in langen Nadeln, die bei 78° schmel und den Geruch des Vanillins besitzen. (Patentbl. **16**. 443. DRP. 81 352. 19/5. — Zus.-Pat. zu 80 498. 3/11. 93.; vgl. C. **95**. II. 70.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellu von Oxytoluylsäure aus β-Naphtylamindisulfosäure G.* Die β-Naphtylamindisul G oder die daraus durch die Alkalischmelze erhältliche Amidonaphtolsulfos. G w beim Erhitzen mit einem großen Überschuß an Atznatron in Oxytoluyls. über führt. Die Verbindung zeigt vollkommene Übereinstimmung mit dem auf glei Weise aus Naphtoldisulfos. G erhaltenen und in der Patentschrift Nr. 81 333 b schriebenen, als Oxytoluylsäure gekennzeichneten Körper. Patentbl. **16**. 4 DRP. 81 281. 15/8. 93.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung Oxytoluylsäure aus β-Naphtoldisulfosäure G, bezw. Dioxynaphtalinsulfosäure G.* B Schmelzen von Dioxynaphtalinsulfos. G sowohl, als auch direkt aus β-Naphtol disulfos. mit Ätznatron entsteht unerwarteter Weise kein Dioxynaphtalin, sond eine Oxytoluyls. Man erhält dieselbe, wenn man das Natronsalz der Naphtoldisulf G mit der ein- bis zweifachen Menge Ätznatron auf Temperaturen zwischen 260 b 320° erhitzt. Die Verb. ist schwer in W., äußerst leicht dagegen in A. und Ä. Sie besitzt stark saure Eigenschaften und löst sich in Sodalsg. unter Aufbrausen Aus W. krystallisiert sie in zu büschelförmigen Aggregaten vereinigten Nadeln, sehr verd. Lsgg. in Form langer, farbloser Spieße. Beim Erhitzen sublimiert sie zersetzt und bildet lange, weiße Nadeln, die bei 179—180° schmelzen. Beim Erhitz mit Natronkalk entsteht m-Kresol. Eisenchlorid erzeugt in verd. Lsgg. keine eine ganz schwach gelbe Färbung, in w. konz. Lsg. einen braunen Nd. Der Kör verbindet sich mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen. (Patentbl. **16**. 4 DRP. 81 333. 15/8. 93.)

Alfred Einhorn, München, *Darstellung hexahydrierter m-Oxycarbonsäuren Benzolreihe.* Es ist bisher nicht bekannt geworden, daß Monooxycarbonss. der ar matischen Reihe durch metallisches Natrium in alkoh. Lsg. reduziert werden. E finder hat nun konstatiert, daß m-Oxyss. der Benzolreihe unter jenen Reaktion bedingungen in die entsprechenden Hexahydroderivate übergehen. Auf diese Weis wurden dargestellt Hexahydroderivate der m-Oxybenzoës. (krystallisiert aus Essigäth und schmilzt bei 132°), m-Oxy-p-toluyls. (der Methyläther siedet bei 158—166° unt 8 mm Druck), Monomethyl-sym.-dioxybenzoës. (Öl) und sym. Dimethoxybenzoës. (Öl ll. in Ä.). Die hexahydrierten Oxyss. finden Verwendung zu pharmazeutischen Zwecken. (Patentbl. **16**. 480. DRP. 81 443. 21/11. 93.)

Chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont & Co., Winkel a. Rh. *Darstellung von Laktylderivaten des Methylanilins, Äthylanilins, p-Anisidins p-Phenetidins.* Zur Darst. von Laktylderivaten des Methyl-, Äthylanilins, p-Anisidins und p-Phenetidins läßt sich an Stelle der im Hauptpatent angegebenen Milchs., d Milchsäureanhydrids, Laktids oder der Milchsäureester ebenso vorteilhaft auch da Amid der Milchs. verwenden, indem man dieses mit den genannten Basen bis zur Beendigung der Ammoniakentwickelung erhitzt. (Patentbl. **16**. 481. DRP. 81 53 10/10. 94. — Zus.-Pat. zu 70 250. 24/5. 92.; vgl. C. **93**. II. 855.)

Schluß der Redaktion: den 16. Juli 1895.

Chemisches Central-Blatt.

1895 Band II. Nr. 6. 7. August.

Apparate.

H. N. Warren, *Der Sauerstoff-Wasserstoff-Akkumulator.* Der Vf. ist mit Verss. beschäftigt, die Gasbatterie von GROVE brauchbarer und zur Verwendung als Akkumulator geeignet zu machen. Verwendet man an dem Sauerstoffpol Platin, am Wasserstoffpol Palladium, die von unten offenen Röhren umgeben sind und in angesäuertes W. tauchen, so erhält man für jedes Element eine elektromotorische Kraft von 0,45—0,50 Volt. Durch Vermehrung des Druckes um 2 Volt kann man die elektromotorische Kraft um 0,15 Volt bis auf 1 oder 1,25 Volt steigern. Es dienten hierbei als Elektroden Graphitstücke, die mit fein verteiltem Platin, resp. Palladium imprägniert waren.

Eine Gefahr besteht darin, daſs die Gase sich vermischen u. bei starkem Druck, namentlich in Ggw. der katalytisch wirkenden Stoffe explodieren können. Diese Gefahr und den Übelstand, daſs die Druckabnahme an den beiden Elektroden verschieden ist, weil für ein Volum Sauerstoff 2 Volume Wasserstoff verbraucht werden, ist der Vf. zu vermeiden bemüht. (Der Vf. erwähnt nicht die Verss. von CAILLETET und COLLARDEAU (**95**. I. 9) über den gleichen Gegenstand. Ref.) (Chem. News **71**. 309. 28/6. Liverpool.) BODLÄNDER.

Richard Přibram, *Über einen einfachen Extraktionsapparat.* Der Apparat wurde vom Vf. bereits vor 24 Jahren beschrieben (Z. Anal. Chem. **10**. 110). Er besteht (Fig. 15) aus einem konisch zulaufenden Gefäſs *a*, das in ein engeres Rohr *b* ausmündet. Bei *c* ist eine gläserne Siebplatte eingeschliffen, in die das am oberen Ende umgebogene Rohr *d* eingeschmolzen ist. Kappe *e* ist eingeschliffen und trägt den stumpfwinklig gebogenen Vorstoſs *f*, der mit einem Rückfluſskühler verbunden ist. *e* wird mit einem durchlochten Filterscheibchen bedeckt. Durch Auflegen einer mehrfach durchlochten Glasplatte auf die zu extrahierende M. kann noch gleichmäſsigere Verteilung des Lösungsmittels beim Auftropfen und gleichzeitig ein Druck auf die Masse erzielt werden. Bezugsquelle: W. J. ROHRBECK's Nachfolger, Wien, Kärntnerstr. 59. (Z. Anal. Chem. **34**. 167—69. Czernowitz. Chem. Univ.-Lab.) HEFELMANN.

Richard Přibram, *Über einen neuen Brenner für Natriumlicht.* Der Brenner liefert ein intensives, ruhiges Licht und besitzt eine einfache Einrichtung zum Einführen des Salzes, welche gestattet, längere Zeit bei konstanter Beleuchtung zu arbeiten. — Das bei *a* (Fig. 16 und 17) eingeführte Gas strömt durch die Düsen bei *b* aus und mengt sich im Brenneraufsatz *c* mit der bei *d* einströmenden Luft. Bei *e*, wo das Gas entzündet wird, sitzt ein Drahtnetz, und es mündet dort auch ein besonderes Gaszuleitungsröhrchen, das eine kleine Reserveflamme speist, die bei etwaiger Unterbrechung der Verss. fortbrennt und zur neuerlichen Entzündung dient. Der mit Asbest ausgekleidete Mantelaufsatz *f*, der wie die photographischen Lampen gedeckt ist, trägt vier Tubulaturen, von denen *m* zur Verb. mit dem Polarimeter dient, während *i* mit einer Klappe verschlossen ist und das Entzünden u. Beobachten der Flamme gestattet. Bei *g* und *h* lassen sich zwei Pt-Schiffchen in die Flamme einführen. Ein geschm. Gemenge gleicher Teile NaCl und NaBr wird zur Darst. des

Na-Lichtes bei g' und h' eingefüllt. Ein einfacher Druck auf die Führungsstange bei g oder h genügt, ein leeres Schiffchen aus- und ein volles dafür einzuschalten. Durch den Griff k wird durch Drehung einer durchlochten Scheibe die Luftzufuhr reguliert. Der Brenner wird unter ein trichterförmig erweitertes Rohr n gestellt, das behufs Abzugs der Salzdämpfe mit einem Schornstein verbunden wird. (Z. Anal. Chem. **34**. 166—67. Czernowitz. Chem. Univ.-Lab.) HEFELMANN.

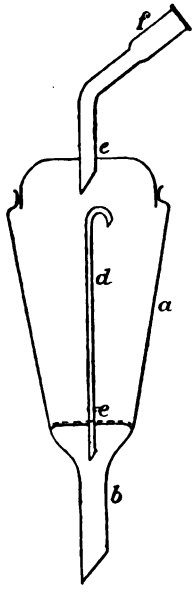


Fig. 15.

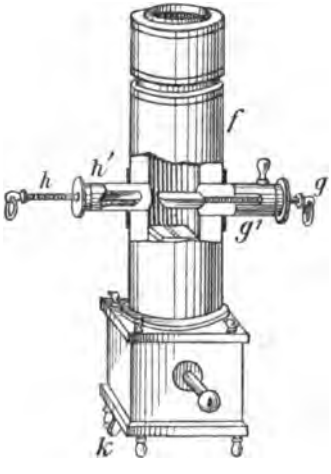


Fig. 16.

Neuer Gasbrenner, *System Denayrouse.* Bei Gelegenheit der Jahresversammlung des Incorporated Gas Institute zu Edinburgh und der Société technique de l'industrie du gas en France zu Paris wurde ein von L. DENAYROUSE, Zivilingenieur in Paris, konstruierter, neuer Gasbrenner vorgeführt. Den englischen Gasfachmännern berichtete Prof. LEWES über diesen Brenner folgendes: Im gewöhnlichen Bunsenbrenner vermischt sich Gas und Luft nicht vollständig, es verbrennen in demselben nur feine, eng aneinander liegende Schichten von Leuchtgas und Luft. In dem von DENAYROUSE konstruierten Brenner vermengen sich Gas und Luft zunächst wie in dem gewöhnlichen Bunsenbrenner, werden dann aber durch einen rasch rotierenden Ventilator oder Mischapp., welcher sich kurz vor dem Rohrende befindet, vollkommen vermengt. Es lassen sich mit diesem Brenner weit höhere Temperaturen erzielen, als mit dem gewöhnlichen Bunsenbrenner. Die Leuchtkraft eines Auerbrenners wurde mehr als verdoppelt. Der Mischapp. wird durch einen kleinen Elektromotor mit einem Strom von 0,1 Amp. und 1,3 Volt oder durch ein Uhrwerk getrieben. (J. f. Gasbel. **38**. 433. 19/7.) HESSE.

Frank F. Jewett, *Eine Vorrichtung zum Auswaschen von Niederschlägen mit heißem Wasser* (Fig. 18). Damit man beim Auswaschen mit h. W. nicht durch die h. Dämpfe belästigt wird, bringt man in dem Stopfen der Waschflasche A drei Röhren an. C mündet unter dem Stopfen und dient, wenn der Quetschhahn geöffnet ist, als Austrittsrohr für die Dämpfe. D ist mit dem gebogenen Rohr G verbunden und

reicht bis auf den Boden von *A*. Auch *E* reicht bis auf den Boden u. tritt in den leeren Kolben *B* ein. Will man auswaschen, so schliefst man den Quetschhahn *C* u. hält *G* so, dafs die durch den Dampf emporgepreſste Waschfl. auf den Nd. geleitet wird. Bei zu starker Dampfentwicklung wird ein Teil des Wassers durch das Rohr *E* in den Kolben *B* gepreſst und verdrängt aus diesem die Luft durch das Rohr *F*. Sowie man den Quetschhahn öffnet, entweicht der Dampf durch *C*, u. das W. tritt in den Kolben *A* zurück. (J. Amer. Chem. Soc. **17**. 517—18. Juli. Oberlin College.) BODLÄNDER.

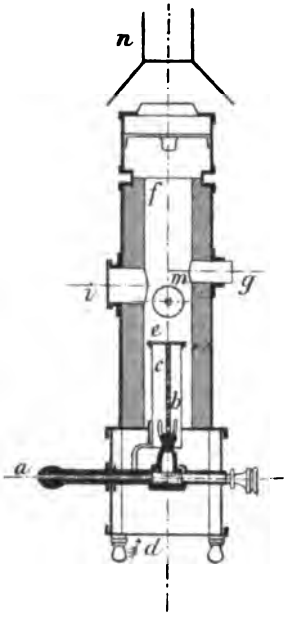


Fig. 17.

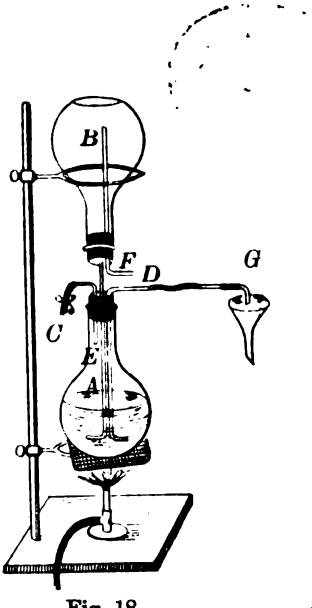


Fig. 18.

K. Ulsch, *Kombinierter Trockenapparat mit konstanter Temperatur*. Der App., welcher zur Ausführung von Trockensubstanzbestimmungen dient, besitzt die Form eines gewöhnlichen doppelwandigen Trockenschrankes (Fig. 19) und kann wie ein solcher benutzt werden. Aufserdem ist aber der Raum zwischen den Doppelwandungen von vier Heizrohren durchzogen, deren jedes eine gesonderte Trockenvorrichtung darstellt. Die Form und Anordnung dieser Heizrohre ist aus dem Vertikalschnitt (Fig. 20) zu ersehen. Dieselben umgeben den würfelförmigen Trockenraum *a* von drei Seiten und nehmen in ihrem oberen wagerechten Teile das Trockenschiffchen auf, während sie in ihrem übrigen Verlauf zur Vorwärmung der Luft dienen. Die Höhendifferenz zwischen den beiden wagerechten Rohrschenkeln veranlafst ein Aufsteigen der heifsen Luft in dem verbindenden senkrechten Rohrstücke, also eine ständige selbstthätige Ventilation; ein Aspirator wird dadurch vollständig überflüssig. Die Rohre sind aus dünnem Kupferblech gefertigt. Im übrigen ist der Trockenapparat aus 1,5 mm dickem Kupferblech hergestellt; diese Blechstärke ist nötig, weil die Wandungen einem Dampfdruck von ca. 0,5 At. Widerstand leisten müssen.

Als Heizflüssigkeit dient reines W., welches durch den Hahn *b* eingelassen wird und den Apparat nur bis zu geringer Höhe anzufüllen braucht. Beim Gebrauche wird das W. zum Kochen gebracht und bei geöffnetem Hahne *c* kurze Zeit im Sd.

erhalten, um mit dem ausströmendem Dampfe alle Luft zu vertreiben. Nun wird *c* geschlossen, worauf der entwickelte Dampf durch das enge Kupferrohr *d* auf das Manometer *e* zu wirken beginnt.

Der Cylinder desselben enthält etwas Quecksilber und ist im übrigen mit W. gefüllt. Das Steigrohr trägt oben eine kugelförmige Erweiterung und darüber die Vorrichtung, welche den Gaszufluſs für den Brenner in bekannter Weise reguliert, sobald das Quecksilber in die kugelförmige Erweiterung eintritt. Das Steigrohr muſs die angegebene, unten stark verengte Form besitzen, damit ein Oscillieren der Quecksilbersäule und ein Zucken oder Verlöschen der Heizflamme vermieden wird. Dieses Manometer wirkt also ähnlich wie ein gewöhnlicher Thermoregulator, aber viel sicherer u. empfindlicher, weil die Bewegungen des Quecksilbers von der Temperatur der Heizflüssigkeit direkt u. in sehr auffälligem Grade beeinfluſst werden.

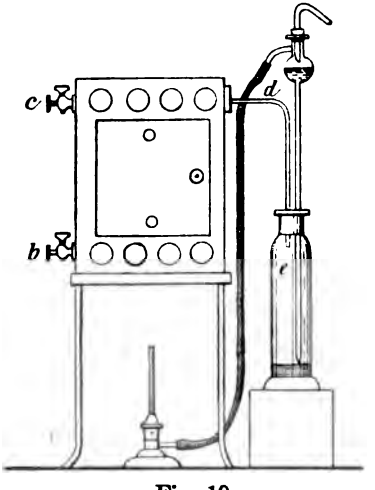


Fig. 19.

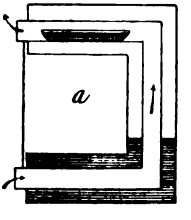


Fig. 20.

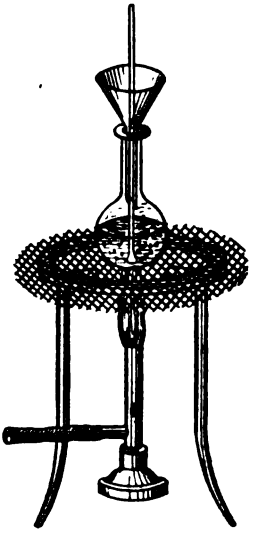


Fig. 21.

Durch die Anwendung von reinem W. als Heizflüssigkeit bleibt das Metall des Apparates unangegriffen, und der bei Anwendung von kochenden Salzlsgg. u. dergl. unentbehrliche Rückfluſskühler mit seiner Wasserzuleitung und -ableitung kommt in Wegfall, weil aus dem völlig geschlossenen Apparate während des Gebrauches kein W. verdampft; dabei besitzen W.- und Dampfraum eine vom Wasserstand unabhängige, gleiche Temperatur, welche um so höher über 100° liegt, je länger das Steigrohr des Manometers ist. (Chem.-Ztg. **19**. 1183—84. 26/6.) MEYER.

H. Wolpert, *Über Siedeverzug und Flüssigkeitsauswurf.* Kolben mit Warzen aus rotem Einschmelzglas leisteten dem Vf. nicht die gewünschten Dienste. Sicher wirkte die in Fig. 21 abgebildete Vorrichtung. Durch das Rohr des schweren Glastrichters reicht ein nicht zu dünner Glasstab bis auf den Boden des Kolbens hinab. Der enge Zwischenraum zwischen Glasstab und der Innenseite der Trichterröhre, durch den die Dämpfe entweichen, setzt sich bald mit Kondensflüssigkeit zu, aber nur momentan, u. dann immer wieder für einen Moment. Infolge stetigen Wechsels der Dampfspannung wechselt beständig der K. der Fl. innerhalb sehr enger Grenzen, u. die Fl. kommt nicht zur Ruhe. Der Glasstab sei unten eben stumpf oder besser

stark verdickt und endige mit platter Unterfläche. (Z. Anal. Chem. **34**. 164—65. Berlin. Hygien. Univ.-Inst.) HEFELMANN.

H. Wolpert, *Neuerungen an Glashähnen.* Vf. hat den WINKLER'schen Dreiweghahn abgeändert. Der Hahnschlüssel läuft beim WINKLER'schen Hahn in eine Rohrenspitze aus, die zum Aufstecken des Gummischlauches dient (Fig. 22—24).

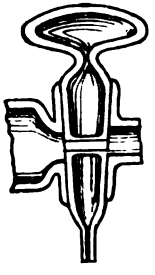


Fig. 22.

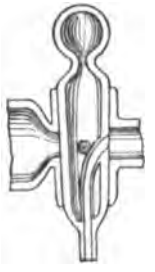


Fig. 23.

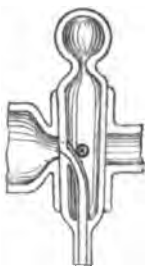


Fig. 24.

Werden zwei solcher Röhrenspitzen mit einem Schlauche verbunden, so erfährt durch die Drehung des einen Hahnes auch der andere Hahn eine Drehung. Zunächst (Fig. 25) änderte Vf. den WINKLER'schen Hahn derart ab, daſs der ganze bewegliche Schlüssel von Glas bedeckt, blieb und daſs an Stelle des Schlüssels der unbewegliche Mantel verjüngt mit einer Schlauchspitzenröhre endigte. Wegen der groſsen

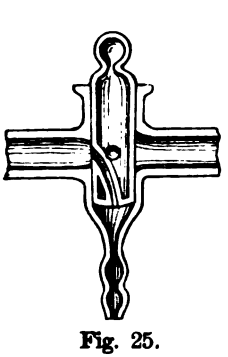


Fig. 25.

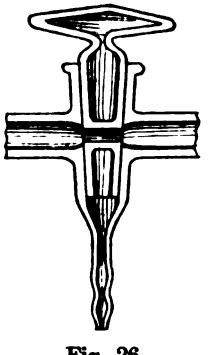


Fig. 26.

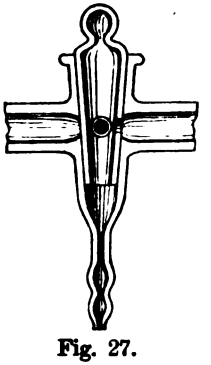


Fig. 27.

Reibung in den engen Kanälen änderte Vf. den Hahn weiter so ab, daſs der Längskanal wegblieb (Fig. 26—28), wodurch die Bohrung leicht so groſs werden konnte, daſs die durchgeleitete Luft fast keinen Widerstand bot. Der Hahn wurde dadurch nicht unförmiger, sondern konnte eher kleiner gehalten werden und wurde infolge des Wegfalls des schwierig herzustellenden zweiten Kanals wesentlich billiger. Ebenso kann beim WINKLER'schen Hahn der gebogene zweite Kanal in gewissen Fällen wegbleiben (Fig. 29), und der Querkanal kann dann ebenfalls sehr weit werden. Vfs. Neuerung hat auch beim gewöhnlichen Glashahn (Fig. 30) Vorteile, da der Schlüssel nicht leicht aus dem Mantel herausfliegt. Die neuen Hähne sind nicht gesetzlich geschützt; vorrätig sind dieselben bei PAUL ALTMANN, Berlin NW., Luisenstraſse. (Z. Anal. Chem. **34**. 161—64. Berlin. Hygien. Univ.-Inst.) HEFELMANN.

Fig. 28.

Fig. 29.

Fig. 30.

F. Grützmacher, *Reduktion der Angaben von Quecksilberthermometern aus Jenaer Glas 59^{III} und 122^{III}, sowie aus Resistenzglas auf das Luftthermometer.* Zur Unters. kamen sechs Thermometer aus dem Borosilikatglas 59^{III}, vier aus dem alkalifreien Baryt-Borosilikatglas 122^{III}, beide Gläser aus dem glastechnischen Laboratorium Schott u. Genossen in Jena, und fünf aus dem Resistenzglas von Greinfr und Friedrichs in Stützerbach. Aus den weitgeführten Beobachtungen wurden folgende Tabellen berechnet.

A. Zwischen 0 und 100°.

Temperatur Grade	Reduktion für Thermometer aus			Temperatur Grade	Reduktion für Thermometer aus		
	Glas 59^{III} Grade	Glas 122^{III} Grade	Resistenzglas Grade		Glas 59^{III} Grade	Glas 122^{III} Grade	Resistenzglas Grade
0	0,000	0,000	0,000	55	—0,017	+0,014	—0,120
5	—0,009	+0,001	—0,032	60	—0,014	+0,015	—0,112
10	—0,017	+0,002	—0,059	65	—0,010	+0,015	—0,102
15	—0,022	+0,003	—0,081	70	—0,006	+0,014	—0,090
20	—0,026	+0,004	—0,098	75	—0,003	+0,014	—0,077
25	—0,028	+0,006	—0,112	80	—0,001	+0,012	—0,063
30	—0,029	+0,008	—0,121	85	+0,001	+0,010	—0,048
35	—0,028	+0,009	—0,127	90	+0,002	+0,008	—0,032
40	—0,026	+0,011	—0,130	95	+0,002	+0,004	—0,016
45	—0,024	+0,012	—0,129	100	0,000	0,000	0,000
50	—0,021	+0,013	—0,126				

B. Zwischen 100 und 200°.

Reduktion für Thermometer aus Glas 59^{III}.

Temperatur Grade	Grade	Temperatur Grade	Grade	Temperatur Grade	Grade
100	0,00	135	—0,04	170	—0,27
105	0,00	140	—0,06	175	—0,32
110	0,00	145	—0,08	180	—0,39
115	0,00	150	—0,11	185	—0,46
120	0,00	155	—0,14	190	—0,53
125	—0,01	160	—0,18	195	—0,62
130	—0,02	165	—0,22	200	—0,71

Die Depression des Eispunktes betrug für Resistenzglas 0,07—0,10° (die Instrumente waren noch neu, so daſs der volle Depressionsbetrag nicht erreicht wurde), für Glas 59^{III} 0,024°, für Glas 122^{III} 0,01—0,02°. Diese Zahlen gelten für Erwärmung von Zimmertemperatur auf 100°. Bei künstlichem Alterungsverfahren durch Erhitzen der hochgradigen Thermometer aus Glas 122^{III} auf 300—350° wurde Depression von nur 0,21—0,51° hervorgerufen. Demnach ist Glas 122^{III} das bis jetzt beste Thermometerglas, welches allerdings durch groſse Härte die Bearbeitung erschwert. (Z. Instrumentk. **15**. 250—62. 17/7. [Juni.] Physikalisch-technische Reichsanstalt. Charlottenburg.) SCHMITZ-DUMONT.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Ladislaus Natanson, *Über adiabatische Expansion in der Nähe des kritischen Punktes.* Der Vf. sucht auf mathematischem Wege eine Deutung der von OLSZEWSKI bei der Verflüssigung des Wasserstoffes beobachteten Erscheinungen zu geben, namentlich des Umstandes, daſs die plötzliche Siedeerscheinung des sich ausdehnenden, auf —211° abgekühlten Wasserstoffes stets bei 20 Atmosphären stattfand, wenn der Anfangsdruck gröſser war als 80 Atmosphären, dagegen bei niederen wechselnden Drucken, wenn der Anfangsdruck unterhalb 80 Atmosphären lag. (Bull. Int. de l'Acad. des Sc. de Cracovie; Z. Physik. Chem. **17**. 267—76. 25/6.) BOLLÄNDER.

W. Spring, *Über die spezifische Wärme des Wasserstoffsuperoxyds.* Für die Bestimmung der spezifischen Wärme des Wasserstoffsuperoxyds ist die Mischmethode ungeeignet, weil sich dasselbe im W. unter beträchtlicher Wärmeentwickelung löst. Aber auch die Strahlungsmethode läſst im Stich, weil sich das trockene Wasserstoffsuperoxyd im Kalorimeter stetig zers., wobei Wärme frei wird ($H_2O_2 = H_2O + O$; nach THOMSEN 23 059 Cal.). Vf. schritt deshalb zur indirekten Bestimmung, indem er die spezifische Wärme verdünnterer wss. Lagg. verschiedener Konzentration feststellte und die spezifische Wärme des in den Lagg. enthaltenen W. von dem gefundenen Werte abzog. Für eine 34,25%ige Lag. ergiebt sich der Wert C = 0,6208 (konzentriertere Lagg. unterliegen noch der Zers.). Diese Zahl ist aber nur als die obere Grenze der spezifischen Wärme des Wasserstoffsuperoxyds anzusehen, da verdünntere Lagg. als die angewandte bedeutend höhere Werte für C ergeben. Es scheint demnach, daſs für die Wasserstoffsuperoxydlag. die spezifische Wärme gröſser ist, als die Summe der spezifischen Wärmen der Bestandteile (H_2O_2 und H_2O), wie bei Alkohol-Wassermischungen. Berechnet man nun die spezifische Wärme des H_2O_2 unter Zugrundelegung des Gesetzes von WOESTYN, welches annimmt, daſs die einfachen Stoffe die nämlichen Wärmemengen zur Erwärmung verlangen, gleichgültig, ob sie frei oder in Verbb. der gleichen Art gebunden sind, so ergiebt sich der höhere Wert 0,6208. Hieraus folgt notwendig, daſs der Energiegehalt des Wasserstoffsuperoxyds kleiner ist, als der des W., d. h., daſs H_2O und H_2O_2 keine Gruppe bilden, auf die das Gesetz von WOESTYN Anwendung finden kann. Kurz zusammengefaſst zeigen die beobachteten Thatsachen einerseits den unvollständigen Verbrauch der potentiellen chemischen Energie der Elemente H_2 und O_2 in ihrer Verkettung H_2O_2, u. andererseits beweisen sie den Satz von DE HEEN, nach dem die Änderungen der spezifischen Wärme der Fll. von der Dissociation abhängen. (Z. Anorg. Ch. **9**. 205 bis 211. 18/6. [3/4.] Lüttich. Inst. de chim. gén.) MEYER.

J. M. Lovén, *Die elektrische Leitfähigkeit und Affinität der Übermangansäure.* Der Vf. hat schon vor vier Jahren durch Bestimmung der Leitfähigkeit der Übermangans. festgestellt, daſs dieselbe eine sehr starke S. ist (vgl. FRANKE **95**. I. 865). Der Vf. teilt die damals erhaltenen Zahlen nach Anbringung einer Korrektur mit.

μ_∞ ist 382, und diesen Wert erreicht das Leitungsvermögen nahezu schon bei einer Konzentraton von $^1/_{256}$-Normal, während die halbnormale Lsg. das Leitungsvermögen 315 besitzt. (Z. Physik. Chem. **17**. 374—76. 25/6. Lund.) BODLÄNDER.

J. Guinchant, *Darstellung und Leitfähigkeit neuer Cyanmethinester.* In Fortsetzung der früheren Unters. (S. 75) werden nach der Methode von HALLER durch Einw. eines Säurechlorids aus Natriumcyanessigester einige neue Ester dargestellt. Dieselben wurden aus dem Rohprod. durch Überführen in das Cu-Salz, Zerlegen des gereinigten Salzes und Destillation im Vakuum gewonnen. Dargestellt wurden: 1. *Propionylcyanessigsäuremethylester*, F. 39—40°, K_{48}. 130°. — 2. *Butyrylcyanessigsäuremethylester*, farblose Nadeln, F. 0°, K_{25}. 135,2°. — 3. *Isobutyrylcyanessigsäuremethylester*, oktaëdrische Krystalle, F. 36—37°, K_{48}. 139°. — 4. *Acetylcyanessigsäurepropylester*, F. 35—36°, K_{25}. 133°. — 5. *Acetylcyanessigsäureisobutylester*, K_{42}. 142°, bei —15° nicht krystallisiert. — 6. *Acetylcyanessigsäureamylester*, K_{46}. 168°, bei —15° nicht krystallisiert. — Diese Verbb. bilden auch wie die anderen Methinss. mit $FeCl_3$ eine rote Färbung, bilden mit Cu-Acetat, Zn-Acetat, Ag-Acetat weifse, in Eg. uml. Salze. — Durch Bestimmung der Leitfähigkeit werden diese Verbb. als einbasische SS. charakterisiert. — Die Leitfähigkeit vermindert sich mit der Zeit. Die Werte von μ_{128} des Butyrylcyanessigsäuremethylesters waren bei 25° C.:

nach $^1/_2$ Stunde	86,64
„ $1^1/_2$ „	86,03
„ 6 Stunden	84,11
„ 12 „	81,93.

Die Abnahme rührt von einer langsamen Zers. der Ester durch das W. her. — Die Leitfähigkeit der drei ersten Glieder dieser Cyanmethinsäureester fällt mit der Erhöhung des Molekulargewichts, für den Acetylcyanessigsäureisobutylester wächst sie von neuem. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 71—73. [1/7.*].) HESSE.

G. Berlemont, *Eine neue, von Lebel modifizierte Röhre zur fraktionierten Destillation* (Fig. 31). Dieser neue Destillieraufsatz hat den Vorteil, dafs er trotz grofser Kühlfläche eine geringe Höhe besitzt, weniger zerbrechlich und leicht zu reinigen ist. Fraktionierte Destillationen mit und ohne Anwendung von Vakuum ergaben gute Resultate. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 674—75. [5/6.*].) HESSE.

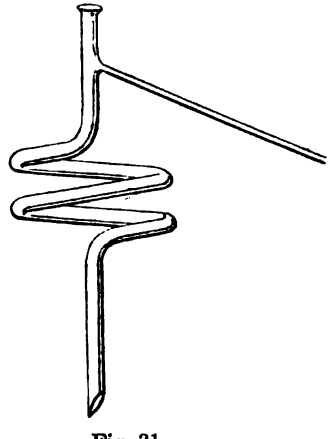


Fig. 31.

J. H. Gladstone und **Walter Hibbert**, *Die Molekularrefraktion gelöster Salze und Säuren.* Aus älteren und aus bisher noch nicht veröffentlichten Untersuchungen der Vff. werden Tabellen über die Veränderung der Molekularrefraktion bei der Lsg. und bei Verdünnung der konz. Lsg. zusammengestellt. Die Beobachtungen beziehen sich auf Chloride, andere Haloidsalze, Nitrate, Sulfate und deren Säuren. Die stärkste Veränderung der Molekularrefraktion erleidet Chlorwasserstoff, bei dem dieselbe im flüssigen Zustande 0,30, in der Lsg. in der anderthalbfachen Menge W. 0,39 beträgt und bei weiterer Verdünnung bis auf 0,40 steigt. Einige andere Salze und Säuren haben einen deutlichen, aber sehr viel geringeren Zuwachs der Molekularrefraktion bei der Verdünnung, während andere nur Abweichungen zeigen, welche innerhalb

der Fehlergrenzen liegen. Aus der vorliegenden Quelle läßt sich nicht erkennen, welche Stoffe beim Übergang in Lsg. oder bei der Verdünnung der Lsg. ihre Refraktion ändern. (Chem. News **71**. 313. 28/6.; London Chem. Soc. [6/6.*].) Bodl.

W. F. Edwards, *Einige Bemerkungen über Molekular- und Atomrefraktion.* Der Vf. hat früher (**95**. I. 313) gezeigt, daß die Molekularrefraktion durch die Formel $\frac{P(M-1)}{MD}$ besser ausgedrückt wird, als durch die Formel $\frac{P(M-1)}{D}$ oder $\frac{P(M^2-1)}{(M^2+2)D}$. Der Vf. stellt aus den Beobachtungen von Gladstone, Brühl und anderen die nach den drei Formeln berechneten Werte der Molekularrefraktion für KW-stoffe, Alkohole, Phenole, Aldehyde, SS., Ä., Halogenderivate, Stickstoffverbb. und Schwefelverbb. der Paraffin- und der Benzolreihe zusammen. Aus diesen Zahlen berechnet er die Werte der Atomrefraktion und erhält nach seiner Formel für Natriumlicht die Zahlen: C gesättigt 2,01, eine Doppelbindung 2,66, H 1,64, Hydroxylsauerstoff 1,59, Äthersauerstoff 2,13, Carbonylsauerstoff 3,38, NH_2-Stickstoff 1,99, NH-Stickstoff 2,35, $\equiv$N-Stickstoff 3,13, Cyanstickstoff 4,79, Chlor 7,20, Brom 9,95, Jod 15,22, Sulfhydrylschwefel 8,36, Sulfocarbonylschwefel 11,85. (Amer. Chem. J. **17**. 473—506. Juli. Univ. of Michigan.) Bodländer.

P. Walden, *Über optisch aktive Derivate der Bernsteinsäure.* Die Abkömmlinge der Äpfels. besitzen nur ein asymmetrisches C-Atom und lassen sich in Verbb. überführen, die meist flüssig sind, und deren Drehungsvermögen deshalb direkt ohne Anwendung von Lösungsmitteln untersucht werden kann. Der Vf. hat nach Methoden, die an anderem Orte beschrieben werden sollen, 50 Derivate der l-Äpfelsäure dargestellt und deren Drehung ermittelt. Das reiche hierdurch gewonnene Beobachtungsmaterial ist sehr geeignet zur Prüfung des Guye'schen Gesetzes vom Asymmetrieprodukt. Diese Prüfung hat ein für das Gesetz von Guye sehr ungünstiges Resultat ergeben. In der folgenden Tabelle sind die Resultate der Beobachtungen des Vfs. zusammengestellt:

	$[\alpha]_D$	d_{20}	M.	Erwarteter Sinn der Drehung
1. Äpfelsäuredimethylester . . .	— 6,85	1,2337	162	—
2. Äpfelsäurediäthylester	—10,18	1,1294	190	—
3. Äpfelsäuredipropylester	—11,62	1,0745	218	—
4. Äpfelsäurediisopropylester . . .	— ca. 10,41	1,076	218	—
5. Äpfelsäurediisobutylester . . .	—11,14	1,0418	246	—
6. Äpfelsäurediamylester	— 9,92	1,079	274	—
7. Apfelsäuredikaprylester	— ca.)6,92	0,9761	358	—
8. Acetyläpfelsäuredimethylester .	—22,92	1,1975	204	0
9. Propionyläpfelsäuredimethylester	—22,94	1,1609	218	0
10. Butyryläpfelsäuredimethylester .	—22,44	1,1317	232	—
11. Isobutyryläpfelsäuredimethylester	—22,36	1,1255	232	—
12. Isovaleryläpfelsäuredimethylester	—22,39	1,1034	246	—
13. Chloracetyläpfelsäuredimethylester	—23,30	1,3062	238,5	—
14. Bromacetyläpfelsäuredimethylester	—22,40	1,5072	283	—
15. Acetyläpfelsäurediäthylester . .	—22,52	1,1168	232	—
16. Propionyläpfelsäurediäthylester .	—22,20	1,0958	246	0
17. Butyryläpfelsäurediäthylester . .	—22,22	1,0736	260	0
18. Isobutyryläpfelsäurediäthylester .	—21,99	1,0688	260	0
19. Isovaleryläpfelsäurediäthylester .	—22,07	1,0605	274	—

	$[\alpha]_D$	d_{22}	M.	Erwartet Sinn d Drehung
20. Bromacetyläpfeläurediäthylester .	—22,48	1,3936	311	—
21. Brompropionyläpfelsäurediäthylester	—22,48	1,3325	325	—
22. Brombutyryläpfelsäurediäthylester	—24,76	1,3059	339	—
23. Bromisobutyryläpfelsäurediäthylester	—22,57	1,2850	339	—
24. Äthoxybernsteinsäurediäthylester	— 1,44	1,1045	218	—
25. Acetyläpfelsäuredipropylester . .	—22,85	1,0724	260	—
26. Chloracetyläpfelsäuredipropylester	—23,52	1,1566	294,5	+ resp. 0
27. Butyryläpfelsäuredipropylester .	—22,40	1,0417	288	0
28. Isovaleryläpfelsäuredipropylester	—21,68	1,0263	302	0
29. Bromacetyläpfelsäurediisobutylester	—22,24	1,3150	339	—
30. Acetyläpfelsäurediisobutylester .	—21,88	1,0362	288	—
31. Butyryläpfelsäurediisobutylester .	—21,68	1,0146	316	—
32. Isovaleryläpfelsäurediisobutylester	—19,91	1,0045	330	0
33. Bromacetyläpfelsäurediisobutylester	—20,38	1,2022	367	—
34. Äpfelsäurediamid	—38	—	132	—
35. Äpfelsäure	— 5,75	—	134	—
36. Äpfelsäuredianilid	—60	—	284	—
37. Äpfelsäuredi-o-toluid	—66,5	—	312	—
38. Äpfelsäuredi-p-toluid	—70	—	312	—
39. Äpfelsäure-β-naphtil	—51,5	—	241	—
40. Chlorbernsteinsäure	+52	—	152,5	—
41. Chlorbernsteinsäureanhydrid . .	+ca.31	—	134,5	— resp. 0
42. Chlorbernsteinsäurechlorid . . .	+29,53	1,5002	189,4	0
43. Chlorbernsteinsäuredimethylester	+41,42	1,2555	180,5	0
44. Chlorbernsteinsäurediäthylester .	+27,50	1,1493	208,5	0
45. Chlorbernsteinsäuredipropylester	+25,63	1,0925	236,5	0
46. Chlorbernsteinsäurediisobutylester	+ca.21,57	1,0524	264,5	0
47. Chlorbernsteinsäurediamylester .	+21,56	1,0319	292,5	0
48. Brombernsteinsäuredimethylester	+51,18	1,5050	225	— resp. 0
49. Brombernsteinsäurediäthylester .	+40,96	1,3550	253	+
50. Brombernsteinsäuredipropylester	+38,05	1,3010	281	—
51. Brombernsteinsäurediisobutylester	+23,56	1,2394	309	—

Es ergiebt sich aus dieser Zusammenstellung, daſs die Einführung von Halogenen keineswegs die optische Aktivität vernichtet. Isomere Körper haben oft ein verschiedenes Drehungsvermögen. Körper, deren korrespondierende Gruppen nahezu gleiches Gewicht besitzen, jedoch von verschiedenem Typus sind, haben kein gleiches, oft sogar ein entgegengesetztes Drehungsvermögen. Körper, in welchen zwei an dem unsymmetrischen C-Atom gebundene Gruppen gleiches Gewicht besitzen, sind nicht inaktiv, sondern drehen stark links (8, 9, 16, 17, 18, 27, 28, 32). Körper, in welchen eine Vertauschung zweier Massen eintritt, ändern nicht die vorherige Drehungsrichtung (26, 48). Ein unvorhergesehener Wechsel der Drehungsrichtung tritt häufig ein, wenn trotz unveränderter ursprünglicher Massenabstufung durch vorgenommene Substitution ein neuer Typus gebildet wird (40, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 50, 51). (Z. Physik. Chem. **17**. 244—66. 25/6. Riga. Polytechnikum.) BODLÄNDER.

A. Levy, *Die Multirotation der Dextrose.* Die Änderung der Multirotation der Dextrose in wss. Lsg. mit der Zeit läſst sich, wie schon URECH gezeigt hat, durch

die Formel für Reaktionen ersten Grades ausdrücken. Man erhält eine für diese Bestimmung bequeme Formel für die Umwandlungskonstante durch Umformung der ursprünglichen. Ist S die nach längerer Zeit erreichte konstante Drehung der Lsg., β_1 und β_2 die t_1 u. t_2 Minuten nach der Mischung beobachtete Drehung, so ist:

$$\frac{1}{t_2-t_1} \log \frac{\beta_1-S}{\beta_2-S} = C$$

eine Konstante. Es ergab sich, daſs der Wert von C innerhalb desselben Versuches und bei verschiedenen Verss., in welchen die Konzentration von 1—5% variierte, konstant blieb. Wird die Temperatur um 0,15° erhöht, so nimmt C etwa um 5% zu. Durch SS. wird die Multirotation schneller aufgehoben als durch reines W. Die Werte von C steigen mithin, wenn das W. SS. enthält, und nach ihrer Wirkung auf die Beschleunigung des Rückganges der Multirotation lassen sich die SS. in dieselbe Reihenfolge bringen, die für ihre Leitfähigkeit sowie für die Katalyse des Methylacetats und die Inversion des Rohrzuckers gilt. Indessen stimmen die auf Salzsäure = 100 bezogenen Zahlenwerte für die untersuchten SS. (Salzs., Salpeters., Trichloressigs., Schwefels., Dichloressigs., Monochloressigs., Essigs., Propions.) nicht mit denen überein, die man auf gleiche Weise für den Dissociationsgrad aus der Leitfähigkeit und dem Verseifungs- und Inversionsvermögen erhält. A. vermindert die Geschwindigkeit des Rückganges der Multirotation, und gleiche Wirkung hat Kochsalz, indem beide Stoffe die Dissociation des W. vermindern. Dagegen erhöht Natriumsulfat die Umwandlungsgeschwindigkeit. Der Vf. nimmt an, daſs diese Wirkung auf eine hydrolytische Spaltung des Natriumsulfats in Disulfat u. Ätznatron zurückzuführen sei. Das Natriumacetat, bei dem ein hydrolytischer Zerfall noch wahrscheinlicher ist, erhöht die Umwandlungsgeschwindigkeit noch weit mehr. Starke Basen heben die Multirotation der Dextrose so schnell auf, daſs dieselbe gar nicht beobachtet werden kann; schwache Basen, wie Harnstoff, bewirken eine meſsbare Beschleunigung der Umwandlung. — Die Ursache des Rückganges der Drehung erblickt der Vf. mit Jacobi in der allmählichen Bildung eines Hydrats in der Lsg. (Z. Physik. Chem. **17**. 301—24. 25/6. Berlin. II. Chem. Inst. der Univ.) Bodländer.

A. Besson, *Über einige oxydierende Eigenschaften des ozonisierten und des von der Sonne bestrahlten Sauerstoffs.* Ozonisierter O bildet aus C_2Cl_4 Trichloracetylchlorid, CCl_3COCl, und $COCl_2$ (**94**. II. 195). Dieselben Verbb. bilden sich auch bei der Einw. von trockenem O im Sonnenlicht, besonders unter Druck. Eine Verb. von der Formel $(CCl_3)_2O$ konnte nicht erhalten werden. — Die gleiche Oxydation erleidet PCl_3, wenn man dasselbe in einer mit trockenem O gefüllten Flasche der Einw. der Sonnenstrahlen aussetzt, in einigen Tagen ist das PCl_3 vollständig zu $POCl_3$ oxydiert. Bei Anwendung von PBr_3 zu dem gleichen Verf. sind die Verhältnisse nicht so einfach, es bilden sich PBr_5 und Phosphorigsäureanhydrid. — Die Erwartung, daſs sich auf ähnliche Weise aus $AsCl_3$ das unbekannte, dem $AsCl_5$ entsprechende Oxychlorid gewinnen lieſs, wurde nicht erfüllt, es entstand nur neben unverändertem $AsCl_3$ ein Gemisch von As_2O_5 mit As_2O_3. — Ozonisierter O wirkt auf die Jodide des Phosphors in der Weise, daſs J in Freiheit gesetzt, u. eine kompliziertere Verb., welche O, P u. J enthält, gebildet wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 125—28. [8/7.*].) Hesse.

Gustav Wendt, *Über den Begriff Atomvolum als Schwingungsbezirk des Atoms und das natürliche System der Elemente.* Die Arbeit enthält eine Kritik der von J. Traube (**95**. I. 75. 76) aufgestellten Ansichten über die Beziehung zwischen Atomvolum und chemischen Eigenschaften. Es wird darauf hingewiesen, daſs ein Teil der von Traube vertretenen Ansichten schon von H. Schröder (1840) ausgesprochen worden ist, namentlich auch die Zusammenfassung der Elemente von gleichem Atomvolum zu einer natürlichen Gruppe. Das Atomvolum, das nach Traube eine ebenso

fundamentale Konstante jedes Elementes ist, als das Atomgewicht, unterliegt, wie TRAUBE selbst an anderer Stelle zeigt, beträchtlichen Schwankungen. Diese Schwankungen zeigen sich sogar bei unveränderter Valenz; mit dieser Angabe von TRAUBE steht es ferner im Widerspruch, dafs der Wechsel des Atomvolums den Wechsel der Valenz erklären soll. Die Zusammenfassung der Elemente von gleichem Atomvolum schafft keine natürlichen Familien; denn abgesehen davon, dafs H, Li, Na, einwertiges Cu, Ag, einwertiges Au und Hg, die TRAUBE zusammenstellt, keine natürliche Familie bilden, müfste wegen des gleichen Atomvolums auch Wolfram in dieselbe Gruppe gestellt werden. Ferner müfsten in eine Gruppe gehören P, Tl u. Pb, S und Sn, As und Al, Zn und Pt. TRAUBE wählt die Elemente, die er in eine Gruppe vereinigt, ganz willkürlich aus und kann deshalb nicht ein so geschlossenes konsequentes System der Elemente geben, wie es das periodische System ist. (Dtsch. Chem.-Ztg. **1895**. Nr. 26; Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

W. J. A. Bliss, *Die Kräfte, welche anscheinend zwischen kleinen festen Teilchen herrschen, die vollständig in Flüssigkeiten eingetaucht sind.* Setzt man zu Suspensionen von Thon in W. kleine Mengen von Elektrolyten, so tritt eine Flockung des Thons und Klärung durch Niederfallen der Flocken ein (vergl. BODLÄNDER, **93**. II. 905). Kalilauge macht insofern eine Ausnahme, als sehr kleine Mengen davon die Neigung der Thonteilchen, in Suspension zu bleiben, verstärken, während ein etwas gröfserer Zusatz die Flockung hervorruft. Der Vf. glaubt, dafs die Flockung von einer Näherung der festen Teilchen aneinander, die vermehrte Neigung der Suspensionbildung von einer Entfernung derselben voneinander herrührt. Um diese Erklärung experimentell zu prüfen, brachte er auf eine Glaslinse, die in W. lag, ein Stückchen eines dünnen Deckglases, wie es für mikroskopische Beobachtung benutzt wird, liefs auf das Deckglas Natriumlicht fallen u. beobachtete mit dem Mikroskop die Weite und Anzahl der dabei auftretenden NEWTON'schen Ringe. Als unter Vermeidung aller Störungen eine Spur Kalilauge in das W. gebracht wurde, trat eine Kontraktion der Ringe ein, aus der sich die zunehmende Entfernung des Deckglases von der Linse berechnen liefs. Ein Überschufs an Kalilauge bewirkte einen Rückgang der Erscheinung und zuweilen eine Erweiterung der Ringe, aus der sich eine Annäherung des Deckglases an die Linse schliefsen liefs. Wurde Chlornatrium statt Kalilauge angewandt, so trat nie eine Entfernung der Gläser voneinander, meist eine Annäherung aneinander ein. Diese Erscheinungen sprechen für die vom Vf. gegebene Deutung der Flockungsversuche. In einem zweiten Teile versucht der Vf., unter der Annahme von verschiedenen Anziehungskräften zwischen den Teilchen des Wassers aufeinander, auf die gelösten und auf die suspendierten Stoffe, von den suspendierten Teilchen aufeinander und auf die gelösten Stoffe, und von den Molekülen der gel. Stoffe aufeinander für die Erscheinungen der Fällung und Bildung von Suspensionen eine Theorie zu geben. Die Formeln wurden unter der ferneren Annahme aufgestellt, dafs die Anziehungskräfte der vierten Potenz der Entfernung umgekehrt proportional sind. Eine experimentelle Prüfung der Formeln war bisher nicht möglich. Wenn die Formeln richtig sind, ist die Anziehung zwischen Thon und W. gröfser als das $^3/_4$-fache der Anziehung der Wasserteilchen aufeinander. Die Anziehung des NH_3 für Thon mufs gröfser sein, als die des NH_3 für W.; die Anziehung des KOH für Thon mufs gröfser sein, als das $^3/_4$-fache der Anziehung des KOH für Wasser, während zwischen NaCl, HCl etc. und Thon die Anziehung kleiner sein mufs, als das $^3/_4$-fache der Anziehung für W. Die Anziehung der NaCl-Moleküle aufeinander mufs mindestens $^3/_4$ so grofs sein, als die gegen die Wassermoleküle, während die Anziehung der KOH-Moleküle aufeinander nur $^1/_{10}$—$^3/_{10}$ so grofs zu sein braucht, als die Anziehung auf die Wassermoleküle. (Physical Review **2**. Nr. 11. März—April. Johns Hopkins University. Inaug.-Diss.; Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

Julius Thomsen, *Systematische Gruppierung der chemischen Elemente.* Vf. ordnet die Elemente in der Weise an, daſs Wasserstoff, wie üblich, den Kopf der Tabelle bildet, während die übrigen Elemente in drei Hauptgruppen nebeneinander gestellt werden, von denen die erste zweimal 7 (Li bis F und Na bis Cl), die zweite zweimal 17 (K bis Br und Rb bis J) und die dritte 31 Elemente (Cs bis x) enthält. Die Verwandtschaft der einzelnen Elemente ist durch Linien, welche die einzelnen Glieder der drei Gruppen miteinander verbinden, anschaulich gekennzeichnet. Vf. will durch diese Anordnung eine gröſsere Übersichtlichkeit und eine bessere Stellung der zahlreichen selteneren Erdmetalle erreichen. (Z. Anorg. Ch. **9**. 190—93. 18/6. [Märs.] Kopenhagen. Univ.-Lab.) MEYER.

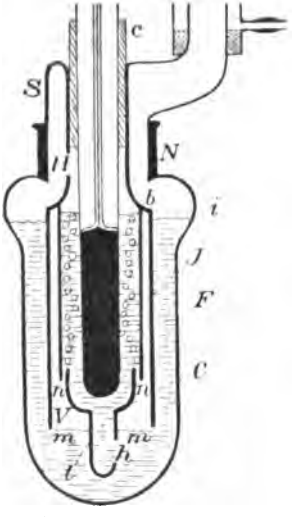
Ernst Bandrowski, *Über Lichterscheinungen während der Krystallisation.* H. ROSE hat angegeben, daſs Lsgg. des glasigen Arsentrioxyds in HCl beim Krystallisieren leuchten, während das regulär krystallisierte Arsentrioxyd u. das pulverförmige, sogen. Giftmehl diese Erscheinung nicht hervorruft. ROSE führt die Erscheinung auf den Übergang aus den amorphen in den krystallisierten Zustand über. Der Vf. fand, daſs die Auflösung jeder Modifikation des Arsentrioxyds in der passenden Menge HCl beim Krystallisieren leuchtet. Die stärkste Lichterscheinung erhält man, wenn auf ein Molekül As_2O_3 sechs Moleküle HCl vorhanden sind, also gerade so viel, als zur Überführung des Arsentrioxyds in Arsenchlorür nötig ist. Bei viel mehr oder viel weniger HCl unterbleibt das Leuchten, und auch in neutralen wss. oder alk. Lsgg. tritt das Leuchten nicht ein. Lsgg. in HBr und H_2SO_4 leuchten. Die stärkste Wirkung erhält man, wenn man 15 g As_2O_3 in 150 ccm 10—12%iger HCl h. löst. Es treten erst, nachdem einige Krystalle beim Erkalten sich abgesetzt haben, Funken auf, die beim weiteren Erkalten, namentlich wenn man die Lsg. schüttelt oder in k. W. stellt, zunehmen, so daſs man den Eindruck erhält, als wenn die Lsg. unter Funkensprühen kochte. Die Funken sind scharf und kurz und von einem Geräusch wie bei kleinen elektrischen Entladungen begleitet.

Auch bei Krystallisationen aus Lsgg., die *Kaliumsulfat* und *Natriumsulfat* enthalten, hat ROSE Leuchterscheinungen beobachtet u. dieselben darauf zurückgeführt, daſs das mit einem Molekül Na_2SO_4 geschmolzene K_2SO_4 amorph erstarre und aus der Lsg. der Schmelze erst bei der Ausscheidung in krystallisierten Zustand übergeht. Auch in diesem Falle ist das Leuchten nicht an einen bestimmten Zustand des Salzes vor der Auflösung gebunden. Weder reines Kaliumsulfat, noch Natriumsulfat leuchten. Die Lichterscheinung tritt nur dann ein, wenn aus einer Lsg., die 1,5—2 Mol. K_2SO_4 auf 1 Mol. Na_2SO_4 enthält, sich das Doppelsalz $2K_2SO_4.Na_2SO_4$ ausscheidet. Bei höherem oder niedrigerem Gehalt an K_2SO_4 tritt das Leuchten nicht ein, wiewohl auch aus Lsgg., die gleiche Moleküle K_2SO_4 und Na_2SO_4 enthalten, sich das Doppelsalz $2K_2SO_4.Na_2SO_4$ ausscheidet; nur wenn die letzteren Lsgg. mehr verd. sind, tritt eine Lichterscheinung ein. Auch hier wird jeder Funken von einem Knistern begleitet. Fällt man Lsgg. von NaCl oder KCl durch HCl oder A., so tritt ein mehr phosphoreszenzartiges Leuchten ein; das Spektrum des Lichts war kontinuierlich. (Z. Physik. Chem. **17**. 234—44. 25/6. Krakau.) BODLÄNDER.

C. J. Hanssen, *Eine Reform in chemischen, physikalischen und technischen Berechnungen.* Der Vf. sucht die Vorteile seines (**95**. I. 995) besprochenen neuen Systems der Maſseinheiten für die Angabe der Volumgewichte der Gase, der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck u. bei konstantem Volum, des mechanischen Wärmeäquivalents und der Schmelz-, Verdampfungs- und Zersetzungswärme des W. nachzuweisen. (Chem. News **71**. 308—9; **72**. 7—9. Kopenhagen.) BODLÄNDER.

F. W. Küster, *Beiträge zur Molekulargewichtsbestimmung an „festen Lösungen“* (Z. Physik. Chem. **17**. 357—73. — C. **95**. II. 148.) BODLÄNDER.

H. B. Hite, *Ein neuer Apparat zur Bestimmung von Molekulargewichten nach der Siedepunktsmethode.* Bei der Bestimmung des Siedepunkts ist es vor allem



Big. 32.

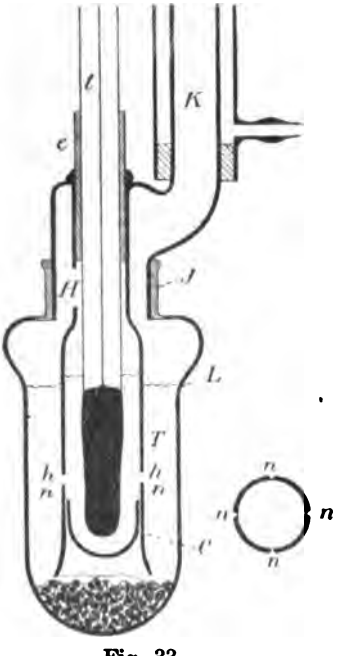


Fig. 33.

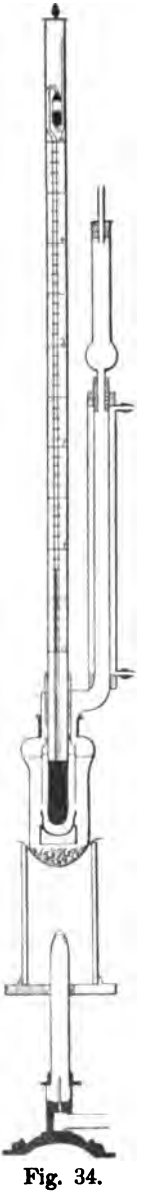


Fig. 34.

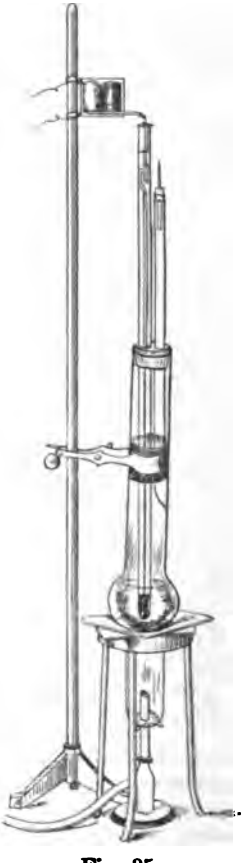


Fig. 35.

wichtig, Überhitzung zu vermeiden und zu bewirken, dafs der die Thermometerkugel umgebende Dampf überall mit der Lsg. in Berührung steht und nirgends mit dem

durch Kondensation des Dampfes frei gewordenen Lösungsmittel. Dies wurde am einfachsten durch den App. (Fig. 33 u. 34) erreicht. Der wesentlichste Teil dieses App. ist das die Thermometerkugel umgebende Glasrohr *T*, in welches der kappenförmige Stopfen *C* gut eingeschliffen ist. Der Boden des Siedegefäßes *L* ist mit Platindrahtnetz bedeckt. Der Dampf, welcher sich in dem Raum unterhalb *C* ansammelt, verdrängt die Fl. aus dem unteren Teil von *T*. Der Stopfen *C* hat vier enge Kerben *n*, welche in die geschliffene Aufsenfläche vertikal eingefeilt sind, und ermöglichen, daſs ein Teil des unter *C* sich ansammelnden Dampfes in Blasen durch die Fl. innerhalb *T* aufsteigt. Der Dampf entweicht durch *H* in den Kondensator *K*. Die Fl. in *T* steht durch die Öffnungen *h* mit dem Rest der Fl. in Verb. Das Thermometer *t* wird durch den Kork *e* in der Bohrung des eingeschliffenen Stopfens *J* festgehalten. Fig. 32 zeigt einen auf ähnlichem Prinzip beruhenden, aber umständlicheren App. in Thätigkeit. Die Erhitzung erfolgt durch eine kleine Flamme eines Bunsenbrenners, der von einem weiten Glasrohr umgeben ist, auf welchem der App. ruht. Man beschickt den App. mit einer abgewogenen Menge des Lösungsmittels und führt die zu untersuchende Substanz durch den Kondensator ein. Mit Wasserfüllung kann man den App. nicht benutzen, da die Dampfblasen hierbei nicht durch die Kerben *n* dringen. Der App. fungiert aber gut mit den gewöhnlichen organischen Fll. von nicht zu hohem K. Die Bestimmungen des Molekulargewichts von Benzoës., Harnstoff, Acetamid, Acetanilid und Campher in alkoh., mit Campher, Jod und Naphtalin in äth. Lsg. und mit Phosphorstickstoffchlorid in Bzl. ergaben sehr befriedigende Resultate. (Amer. Chem. J. **17**. 507—17. Juli. Johns Hopkins Univ. Lab. von REMSEN.) BODLÄNDER.

W. R. Orndorff u. **F. K. Cameron**, *Ein neuer Apparat zur Bestimmung von Molekulargewichten nach der Siedepunktsmethode.* Der namentlich für hochsiedende Lösungsmittel sehr gut geeignete App. (Fig. 35) läſst sich leicht herstellen. Als Siedekolben dient der Mantel eines VICTOR MEYER'schen Dampfdichteapp., der so weit verkürzt wird, daſs er 30 cm Länge (bei 4 cm Durchmesser) besitzt. Zur Verhütung des Siedeverzuges dienen Rollen aus Platinrückständen, deren Flächen durch Königswasser angeätzt sind. Der App. wird etwa in $^3/_4$ seiner Höhe durch mehrere Lagen Kupferdrahtnetz umgeben, welche mit einer Eisenklammer von metallischer, blanker Oberfläche festgehalten werden. Es findet hierdurch eine sehr wirksame Wärmeableitung statt, so daſs sich die Dämpfe gröſstenteils hier verdichten und den Kork nicht angreifen können. Zur Kondensierung des Restes dient ein gerades, oben kapillar ausgezogenes Rohr, welches nur bei Anwendung sehr leicht sd. Fll. von einem Wassermantel umgeben ist. Das untere Ende des neben dem Thermometer in dem Kork befestigten Kondensators ist schräg abgeschliffen und so gestellt, daſs die kondensierte Fl. an den Wänden herabflieſst u. nicht auf die Thermometerkugel tropft. Das Thermometer ist das BECKMANN'sche Differenzialthermometer für die Gefriermethode, welches wegen der breiteren Quecksilbersäule weniger leicht Störungen durch die Reibung des Quecksilbers unterliegt. Um dieselben völlig zu vermeiden und das Thermometer äuſserst empfindlich zu machen, bringt man dasselbe durch einen elektrischen Hammer, den man sich leicht aus jedem Läutewerk herstellen kann, in beständige Erschütterung. Wegen der groſsen Empfindlichkeit des Thermometers muſs Zugluft in dem Raume vermieden u. die Flamme möglichst konstant erhalten werden. Der untere Teil des Gefäſses wird von einem (in der Figur nicht gezeichneten) Wärmeschutzmantel aus Asbest umgeben. Die Bestimmungen an Anthracen in Anisol, Äthylenbromid, Pyridin und Phenetol an Triphenylmethan in Pyridin, Anisol, Phenetol, Naphtalin und Äthylenbromid, an Acetanilid in Anisol und an Naphtalin in Chlf. und CS_2 gaben Werte für die Atomgewichte, die im einzelnen und in den für unendliche Verdünnung berechneten Werten sehr nahe

mit den theoretischen übereinstimmen. Dagegen ergab Naphtalin (Molekulargewicht 128) in Bzl. als Mittelwert von acht nahe übereinstimmenden Bestimmungen 143 und für unendliche Verdünnung 144; in Toluol ergab sich für Naphtalin das Atomgewicht 147, sowohl als Mittel der acht nahezu identischen Einzelbestimmungen, wie auch für unendliche Verdünnungen. (Amer. Chem. J. **17**. 517—31. Juli. Cornell-Univ.)
BODLÄNDER.

Louis Bruner, *Über die Löslichkeit überschmolzener Flüssigkeiten.* Vf. verglich die Löslichkeit von festem und geschmolzenem Natriumhyposulfit in mehr oder weniger verd. A. Die Lsg. der festen Verb. wurde in der gewöhnlichen Weise hergestellt. Die Lsg. des flüssigen Natriumhyposulfits wurde in der Weise gewonnen, daſs A. zu überschmolzenem Natriumhyposulfit gegeben wurde. Die M. scheidet sich dann in zwei Schichten, das untenstehende Natriumhyposulfit bleibt einige Tage flüssig. Die gelösten Mengen wurden durch Titrieren mit Jodlsg. bestimmt. Durch mehrere, hintereinander vorgenommene Titrierungen wurde festgestellt, daſs die Lsgg. gesättigt waren. Es wurde gefunden, daſs die Löslichkeit des überschmolzenen Natriumhyposulfits gröſser war, als die der festen Verb. Durch diesen Vers. wird also gezeigt, daſs zwei Systeme (überschmolzener Körper, fester Körper), welche untereinander nicht im Gleichgewicht sind, es auch nicht gegenüber einem dritten (Lsg. des Körpers) sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 59—60. [1/7.*] Lab. von BERTHELOT, Collège de France.) HESSE.

Louis Bruner, *Über die spezifische Wärme überschmolzener Salze.* Die spezifische Wärme des Natriumhyposulfits wurde bestimmt. Vf. erhielt folgende Resultate:

Temperaturgrenzen	Spezifische Wärme
94—17°	0,584°
83—16	0,586
83—16	0,588
65—16	0,590
55—16	0,599
47—16	0,602
36—17	0,395
2—13	0,563.

Nimmt man die spezifische Wärme als Ordinaten, die Temperaturen als Abszissen, so zeigt die gezeichnete Kurve in der Nähe des F. (48°) ein Maximum, wie es auch für die spezifischen Wärmen des Thymols vom Vf. festgestellt wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 60—61. [1/7.*].) HESSE.

Max Roloff, *Beiträge zur Kenntnis der Kryohydrate.* Man kann zu Kryohydraten auf zwei Wegen gelangen. Der eine wird eingeschlagen, wenn man eine Lsg., die mehr von dem gel. Stoff enthält, als das Kryohydrat, abkühlt, wobei sich der gel. Stoff, dessen Löslichkeit mit Sinken der Temperatur abnimmt, ausscheidet, bis ein Punkt erreicht wird, bei welchem sich gel. Stoff und Lösungsmittel gleichzeitig ausscheiden; würde sich noch weiter nur gel. Stoff ausscheiden, so würde die Fl. unter ihren Gefrierpunkt abgekühlt sein. Auf einem zweiten Wege gelangt man zum kryohydratischen Punkt durch Abkühlen einer Lsg., die weniger von dem gel. Stoff enthält, als das Kryohydrat; hier scheidet sich so lange reines Lösungsmittel aus, bis bei weiterer Ausscheidung desselben die Lsg. übersättigt werden würde. Der kryohydratische Punkt, bei welchem sich beide Stoffe gemeinsam ausscheiden, liegt also auf dem Schnittpunkte der Kurven der Löslichkeit u. der Gefrierpunktserniedrigung. Der Vf. bestimmte diese Kurven und damit die Lage des kryohydratischen Punktes für vier Gemische. Der kryohydratische Punkt liegt für Gemische von *Benzoësäure u. Benzol* bei 4,2° und einem Gehalt an Benzoës. von 5,1%, für *Essig-*

säure u. Benzol bei —8,6° und 35,8% Essigsäuregehalt, für *Naphtalin u. Diphenylamin* bei 32,45° und 30,1% Naphtalingehalt. Die Kurven der Löslichkeiten u. der Gefrierpunktserniedrigungen sind in den meisten Fällen gerade Linien. Der *Einfluſs des äuſseren Druckes auf die Lage des kryohydratischen Punktes* läſst sich erkennen, wenn man von dem Begriff des thermodynamischen Potentials ausgeht, u. auf zweitem Wege mit Hilfe der THOMSON-CLAUSIUS'schen Formel. Für Gemische aus Naphtalin und Diphenylamin wurde diese Berechnung ausgeführt, u. auch experimentell wurde die Veränderung der Lage des kryohydratischen Punktes bei Änderung des äuſseren Druckes ermittelt. Es ergiebt sich in guter Übereinstimmung auf mehreren ganz verschiedenen Wegen, daſs eine Druckzunahme von ca. 33 Atmosphären den kryohydratischen Punkt um 1° erhöht. — Setzt man zu dem Gemisch zweier Stoffe einen dritten, so ändern sich die kryohydratischen Erscheinungen, je nachdem der dritte Stoff in einem oder in beiden der ursprünglich vorhandenen Stoffe l. ist. Setzt man zu einem Gemisch von Bzl. und Essigs. W., welches nur in der Essigs. l. ist, so verteilt sich die letztere zwischen dem Bzl. und dem W., so daſs die Gefrierpunktserniedrigungen des Benzols geringer werden, als dem Gehalt an Essigs. bei Abwesenheit von W. entspräche. Analog wirkt Vaseline, welche nur in Bzl., nicht aber in Essigs. l. ist und daher die Gefrierpunktserniedrigungen der Essigs. verringert. Naphtalin ist sowohl in Essigs., als in Bzl. l.; dasselbe verteilt sich in einem Gemisch von Essigs. und Bzl. zwischen beide Komponenten. und erniedrigt die Gefrierpunkte beider. (Auszug aus einer von der Göttinger philos. Fak. gekrönten Preisarbeit; Z. Physik. Chem. **17**. 325—56. 25/6.) BODLÄNDER.

S. U. Pickering, *Vergleich einiger Eigenschaften der Essigsäure und ihrer Chlor- und Bromderivate.* Es wurden bestimmt: Schmelzwärme, Wärmekapazität im flüssigen u. festen Zustande, Lösungswärme, Verdünnungswärme, Gefrierpunkte, Siedepunkte, Dichten und magnetische Drehungen der wss. Lsgg. In bezug auf K., Wärmekapazität im flüssigen Zustande und Lösungswärme scheint Eg. eine exceptionelle Stellung einzunehmen, während die übrigen SS. in bezug auf E., magnetische Drehung und Verdünnungswärme zu einander in nahen Beziehungen stehen. Monochloressigsäure bildet vier krystalline Modifikationen, deren F. um etwa 5° voneinander entfernt sind. Jede von ihnen kann aus dem geschmolzenen Zustande und aus der Lsg. erhalten werden. Die — negative — Lösungswärme der beständigsten Modifikation ist sehr viel gröſser, als die der unbeständigeren, und es scheint, daſs die anderen Chloressigss. mit einer der unbeständigeren Modifikationen verglichen werden müssen. Auch Monobromessigs. nimmt eine gewisse Ausnahmestellung ein, wurde aber nur in einer Modifikation erhalten. (Chem. News **71**. 313. 28/6.; London Chem. Soc. [6/6.*].) BODLÄNDER.

N. F. Deerr, *Notiz über die latente Schmelzwärme.* Der Vf. bezeichnet den Quotienten $\frac{w}{S} = T_f$ der latenten Schmelzwärme der Gewichtseinheit w durch die spezifische Wärme S als „Temperaturkoeffizienten der latenten Schmelzwärme" und findet, daſs dieser bei konstanter Valenz zum absoluten F. in konstantem Verhältnis steht. Es ergeben sich für $\frac{T}{T_f}$ folgende Werte:

Einwertige Elemente:

	Na	K	Ag	Tl	Br	J
$\frac{T}{T_f}$	3,32	3,57	3,25	3,35	1,76	1,78.

	Zweiwertige Elemente:							Dreiwertige Elemente:			
	Zn	Cd	Hg	Pd	Pt	Pb	Sn	Ga	P	Bi	
$\frac{T}{T_f}$	2,32	2,38	2,58	2,72	2,34	3,47	1,99	1,20	12,05	1,23	2

Als vierwertige Elemente mit den Werten 6,70 u. 6,55 werden vom Vf. Schw und Aluminium aufgefaſst (vgl. CROMPTON, **95**. I. 525. 727). (Chem. News 71. 2 bis 315. 28/6.; London Chem. Soc. [6/6.*].) BODLÄNDER.

Max Rudolphi, *Über Lösungs- und Dissociationswärmen einiger organi Silbersalze.* Mit Hilfe der von PLANCK angegebenen Gleichgewichtsformel entwic der Vf. eine Formel für die Bestimmung der Lösungswärmen aus der Veränder der Löslichkeit eines Stoffes bei wechselnder Temperatur. Diese Formel ist mit d zuerst von VAN'T HOFF aufgestellten:

$$W = -1{,}98 \cdot \frac{T^2}{C_1} \cdot \frac{dC}{dT}$$

identisch. Mit Hilfe dieser Formel werden aus den Löslichkeitsbestimmungen Silbersalzen von RAUPENSTRAUCH u. von SEDLITZKY die Lösungswärmen berech Diese Werte geben aber nicht die wirklichen Lösungswärmen, sondern setzen s aus letzteren und den Dissociationswärmen zusammen. Zur Bestimmung der Di ciation wurden die Leitfähigkeiten der Silbersalze von Essigs., Propions., Butt Isobutters. und Isovalerians. in gesättigter Lsg. bei Temperaturen von 25—60° b stimmt, und zur Ermittelung der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung wu auch die Leitfähigkeit des Silbernitrats bei diesen Temperaturen festgestellt. D Leitfähigkeit des Silbernitrats bei verschiedenen Verdünnungen giebt bei Berechn nach der OSTWALD'schen Formel:

$$\frac{\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^2}{v\left(1-\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)}$$

keine Konstante, wohl aber, wenn man $\sqrt{v}$ statt v einsetzt. Es sind dann die We der Konstanten bei:

25	30	40	50	60°
1,03	1,07	1,115	1,18	1,145.

Auch bei Chlors., Ammoniumchlorid, Kaliumchlorat, Kaliumbromid, Kadmium nitrat, Kaliumsulfat und Natriumchlorid läſst sich aus den Beobachtungen von Ost WALD, KOHLRAUSCH, KRANNHALS und GROTRIAN und WERSHOFEN die Konstan des aus der modifizierten OSTWALD'schen Formel berechneten Wertes nachweis Beim Chlorkalium ändert sich der Wert der Konstanten zwischen 50,3 und 82, nur von 1,64 auf 1,59. Beim Ferrocyankalium zwischen 18 und 99,4° von 0,1 auf 0,139.

Aus der Änderung des Leitungsvermögens der bei einer bestimmten Temperat gesättigten Lsgg. und der unendlich verd. Lsgg. bei wechselnder Temperatur läſ sich nach einer vom Vf. aus der PLANCK'schen Gleichgewichtsbedingung aufgestellt Gleichung die Dissociationswärme der untersuchten Salze berechnen. Es ergiebt sich dann aus der wirklichen Lösungswärme L u. der Dissociationswärme Q die Lösungs wärme W eines Grammmoleküls gelösten, aber nicht dissociierten Salzes:

	T	Q	W	L
Silberacetat	273 + 25	—0,473	—2,775	—3,120
„	273 + 30	—0,797	—2,806	—3,366
„	273 + 35	—0,314	—2,832	—2,895
Silberpropionat	273 + 25	—1,371	—3,073	—4,103
„	273 + 30	—0,674	—2,936	—3,433
„	273 + 35	—0,344	—2,862	—3,112
Silberbutyrat	273 + 25	—0,838	—2,557	—3,005
„	273 + 30	—0,424	—2,621	—2,954
„	273 + 35	—1,934	—2,677	—4,200
Silberisobutyrat	273 + 25	—0,874	—1,725	—2,357
„	273 + 30	—0,295	—1,842	—2,051
„	273 + 35	—0,095	—1,951	—2,019
Silberisovalerianat	273 + 25	—1,022	—2,340	—3,205
„	273 + 35	—2,123	—2,368	—4,181

(Inauguraldiss. Berlin 1895, einges. v. Vf., teilweise wiedergegeben: Z. Physik. Chem. **17**. 277—300. 25/6.) BODLÄNDER.

Raoul Varet, *Neue Untersuchungen über die Verbindungswärme des Quecksilbers mit den Elementen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 675—77. — C. **95**. I. 1107.) HESSE.

de Forcrand, *Über Natriumamid.* Dasselbe wurde durch Einw. von NH_3 auf geschmolzenes Na als ein leichter, weifser, amorpher Schnee erhalten, absorbiert an der Luft H_2O, CO_2 und O unter Bildung von NaOH, Na_2CO_3 und $NaNO_3$. Mit W. bildet sich NH_3 und NaOH. Beim Lösen der Verb. in H_2O wurde eine Wärmeentwicklung von +31,04 Cal. festgestellt, woraus sich die folgenden Gleichungen berechnen lassen:

NH_3 (gasförmig) + Na (fest) = H + NH_2Na (fest) . . . . . +20,84 Cal.
NH_3 (flüssig) + Na (fest) = H + NH_2Na (fest) . . . . . +16,44 Cal.

Die Substitution von H in NH_3 (fest) durch Na würde sich zu +15,5 bis +16 Cal. berechnen. — Vf. berechnet aus seinen Resultaten noch die Bildungsgleichungen:

N (gasförmig) + H_2 (gasförmig) + Na (fest) = NH_2Na (fest) . . . +33,04 Cal.
NH_2Na = H + NH_2Na. . . . . +15,64 Cal.

Die letzte Gleichung, welche der Dissociation des Natriumammoniums entspricht, läfst auf die Bildungswärme des NH_4 einen Schluſs ziehen. Vf. berechnet, daſs der Gleichung NH_3 (fest) + H = NH_4 (fest) eine Wärmeabsorption von —15,5 bis —16 Cal. entsprechen wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 66—69. [1/7.*].) HESSE.

F. Stohmann, *Kalorimetrische Untersuchungen.* 34. Abhandlung. **F. Stohmann** und **Raymund Schmidt**, *Über den Wärmewert der Amide und Anilide einbasischer Säuren.* Diese Arbeit ist eine Fortsetzung der 30. Abhandlung (**94**. I. 618). Dort war bewiesen, daſs die einbasischen SS. (Essigs. bis Behens.) eine thermisch-homologe Reihe bilden. BERTHELOT und FOGH hatten gefunden, daſs die Amide der Essigs., Propions. und Benzoës. und die Anilide der Essigs. und Benzoës., Acetamid und Propionamid nur eine Differenz von 147,9 Cal. zeigen. Vff. haben daher die ganze Reihe der Amide und Anilide von der Ameisens. bis Valerians., und die der Laurins., Myristins. und Palmitins. untersucht und erhalten das Resultat, daſs diese Reihen dieselben Gesetzmäſsigkeiten wie die Säurereihe aufweisen. — Es wurde ferner untersucht, ob die früher (**91**. II. 837; **94**. II. 916) erhaltenen Resultate, daſs

der thermische Wert substituierender Radikale wesentlich verschieden sei, je nachdem Substitution am C-Atom oder N-Atom eintrat, sich bestätigen. Es ergab sich, dafs der Phenylrest sich verhielt wie die früher untersuchte Methylgruppe und CH_2COOH-Gruppe, und zwar auch bei der Bindung an ein O-Atom. — Es wurden folgende Werte bei konstantem Druck erhalten:

		Molekulargewicht Gramme	Wärmewert. Cal.	Differenz	Bildungswärme. Cal.
Amide:					
Formamid	CH_3NO	45	134,9		62,6
Acetamid	C_2H_5NO	59	282,7	147,8	77,8
Propionamid	C_3H_7NO	73	439,8	157,1	83,7
Norm-Butyramid	C_4H_9NO	87	596,1	156,3	90,4
Isobutyramid	C_4H_9NO	87	596,0		90,5
Isovaleramid	$C_5H_{11}NO$	101	751,6	155,5	97,9
Laurinamid	$C_{12}H_{25}NO$	199	1849,7	$7 \times 156,9$	140,8
Myristinamid	$C_{14}H_{29}NO$	227	2160,6	$2 \times 155,5$	155,9
Palmitinamid	$C_{16}H_{33}NO$	255	2472,9	$2 \times 156,2$	169,6
Benzamid	C_7H_7NO	121	847,8		51,7
Ammoniumformiat	CH_5NO	63	129,5		137,0
Anilide:					
Formanilid	C_7H_7NO	121	861,4		38,1
Acetanilid	C_8H_9NO	135	1010,8	149,4	51,7
Propionanilid	$C_9H_{11}NO$	149	1168,0	157,2	57,5
Norm-Butyranilid	$C_{10}H_{13}NO$	163	1324,3	156,3	64,2
Laurinanilid	$C_{18}H_{29}NO$	275	2578,4	$8 \times 156,8$	114,1
Myristinanilid	$C_{20}H_{33}NO$	303	2891,3	$2 \times 156,5$	127,1
Palmitinanilid	$C_{22}H_{37}NO$	331	3204,9	$2 \times 155,3$	139,6
Benzanilid	$C_{13}H_{11}NO$	197	1576,3		25,2

Abgeleitete Resultate: 1. *Isomerie.* Die Wärmewerte isomerer Amide sind gleich. — 2. *Homologie.* Die homologen Reihen der Amide u. Anilide zeigen gleiches Verhalten, wie die einbasischen, gesättigten, aliphatischen SS. Auch hier verhält sich das erste Glied abweichend. In den beobachteten Reihen ergab sich auch ein Durchschnittszuwachs für jedes Glied von 156,6 Cal., wie bei den Säuren. Die Abweichungen fallen in die Grenzen der Versuchsfehler. — 3. *Beziehungen der Amide und Anilide.* Die Anilide unterscheiden sich von den Amiden dadurch, dafs an Stelle eines H-Atoms der Amidgruppe C_6H_5 eingetreten ist. Dieser Übergang ist mit einem Wärmezuwachs von durchschnittlich 729,3 Cal. verbunden. — 4. *Bildung der Anilide aus den Amiden und Benzol.* Betrachtet man die Anilide als durch Vereinigung von 1 Mol. Amid mit 1 Mol. Bzl. unter Austritt von 1 Mol. H entstanden, so ergiebt sich, dafs der Wärmewert der Endprodd. im Mittel um 48,1 Cal. tiefer liegt, als der der reagierenden Körper. Für die Bildungsgleichung des Acetanilids ergiebt sich unter Berücksichtigung des Energiegehaltes des austretenden H die Bildungsgleichung:

$$C_2H_5NO + C_6H_6 = C_8H_9NO + H_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad -19{,}8 \text{ Cal.}$$

Analog sind die Bildungsgleichungen der übrigen Verbb., so dafs das Anfangssystem durchschnittlich 20,7 Cal. weniger enthält, als das Endsystem. — Ähnliche Betrachtungen sind bei den Glykolaminss. (**94**. I. 757) angestellt worden. Die gefundene Differenz betrug dort 25,0 Cal. — 5. *Isomerie des Formanilids und Benzamids.* Die Differenz der Wärmewerte (13,6 Cal.) beider Verbb. rührt, wie beim Sarkosin und Alanin, bei der Diglykolamins. und Asparagins. davon her, dafs im Formanilid die Phenylgruppe an N, im Benzamid an C gelagert ist.

6. *Thermischer Wert des Phenyls bei der Bindung an Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff.* a. Bindung an Kohlenstoff. Beim Übergang des Formanilids in Benzanilid wird der H des Formyls durch Phenyl ersetzt. Die Anlagerung von C_6H_5 an C unter Ersatz eines H-Atoms bewirkt eine Erhöhung des Wärmewertes um 714,9 Cal. Beispiele hierfür sind noch Ameisens. und Benzoës., Bzl. u. Diphenyl. — b. Bindung an Stickstoff, vgl. oben: 3. Beziehungen der Amide und Anilide. — c. Bindung an Sauerstoff. Wärmetönung ist gleich 733,9 Cal. Beim Vergleich dieser Werte mit den früher ermittelten Werten für andere Gruppen ergaben sich dieselben Beziehungen:

	C_6H_5	CH_3	$CH_2.COOH$
An C	714,9	156,6	150,9
An N	729,3	166,6	162,7
An O	733,9	171,7	170,8

7. *Bildung des Ammoniumformiates und der Amide.* Aus dem Vergleich des Wärmewertes des Ammoniumformiates mit der (festen) Ameisens. ergiebt sich für das hypothetische, feste, neutrale Ammoniak der Wert 70,5 Cal., früher (**94**. I. 757) wurde der gleiche Wert zu 71,9 Cal. ermittelt. Die Amide müssen daher einen theoretisch zu berechnenden, um 75,9—77,3 Cal. höheren Wärmewert haben. Das Mittel der Bestimmungen ergab 75,9 Cal. — 8. *Bildung der Anilide.* Der Wärmewert der Säuren wird durch Übergang in die Anilide um 804,6 Cal. erhöht. Die Bildungswärme der Anilide aus den SS. beträgt im Durchschnitt +6,0 Cal., die Rk. ist also exotherm. (J. pr. Chem. **52**. 59—71. 4/7. Leipzig.) HESSE.

Anorganische Chemie.

Lord Rayleigh, *Argon.* Der Vf. hat in der Royal Society einen von zahlreichen Experimenten begleiteten Vortrag gehalten, in welchen er die Darst. und die Eigenschaften des Argons demonstrierte. D. des Argons ist nach den sichersten Bestimmungen keinesfalls höher, als zwanzig, und hat wahrscheinlich den Wert 19,9, bezogen auf Wasserstoff = 1. Hierdurch ist die Annahme, daſs das Argon aus dreiatomigen Stickstoffmolekülen bestehe, endgültig widerlegt, da eine Beimengung von gewöhnlichem Stickstoff im Betrage von 15% in dem Gase vorhanden sein müſste, um die Dichte von dem theoretischen Wert 21 auf 20 herabzudrücken. Den sichersten Beweis dafür, daſs Argon ein Element ist, erblickt der Vf. in dem Verhältnis der spezifischen Wärmen. Das durch Magnesium isolierte Argon ist mit dem durch elektrische Entladungen in Luft und Sauerstoff gewonnene nach spektroskopischer Unters. völlig identisch. (Royal Institution [5/4.*]; Chem. News **71**. 299 bis 302. 310—12.) BODLÄNDER.

J. B. Cohen und **R. Ormandy,** *Amalgamiertes Aluminium als Reduktionsmittel.* Vff. bemerken zu der Abhandlung von H. WISLICENUS und L. KAUFMANN über obigen Gegenstand (s. S. 151), daſs sie schon im Jahre 1889 der British Association eine Abhandlung über Darst. und Eigenschaften des Al-Amalgams, seine Anwendung als Reduktionsmittel organ. Körper etc. vorgelegt haben, welche auch im Druck (Bericht der B. A. **1889**. 550) erschienen ist. — (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1505—6. 15/7. [14/5.] Leeds, the Yorkshire College.) V. SODEN.

V. Thomas, *Einwirkung von Stickoxyd auf einige Metallchloride: Eisenchlorür, Wismut- und Aluminiumchlorid.* Bei der Einw. von NO auf Fe_2Cl_6 entstehen je

nach der Temperatur zwei Verbb. (**95**. I. 680), bei höherer Temperatur tritt Re… tion zu Eisenchlorür ein. Bei längerer Einw. von NO erhält man einen festen … Körper, von der Form des $FeCl_2$, gleichzeitig entwickeln sich braune Dämpfe, w… sich zu einem braunen Pulver kondensieren, eine neue Verb. von $FeCl_2$ und … Der rote Körper hat die Formel $5FeCl_2.NO$, stark hygroskopisch, verwandelt … beim Erhitzen im CO_2-Strom in reines $FeCl_2$. — Der braune Körper, von der Fo… $FeCl_2.NO$, ein sehr feines, braungelbes Pulver, ist noch hygroskopischer, als der … — *Wismutchlorid.* Bei der Einw. eines trockenen NO-Stromes auf $BiCl_3$ färbt … letzterer gelb, es entsteht eine Verb. von der Formel $BiCl_3.NO$. — *Aluminiumchlo…* Die auf gleichem Wege erhaltene Verb. entspricht der Formel $Al_2Cl_6.NO$. B… Verbb. sind stark hygroskopisch. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 128—30. [8.7.] …

Hesse.

Karl Seubert und **Karl Gaab**, *Über die Einwirkung von Eisenchlorid … Metalljodide.* Seubert hat früher die Einw. von Eisensalzen auf Jodkalium … Jodwasserstoffs. unter verschiedenen Versuchsbedingungen untersucht (**94**. I. 194. … II. 648; **95**. I. 196) und stellte fest, daſs die Menge des frei gemachten Jods … der Acidität der im Ferrisalz vorhandenen S. wächst. In der vorliegenden Abh… lung wird der Einfluſs der mit dem Jod verbundenen Base auf die Jodabscheid… studiert. Die Unters. erstreckt sich: 1. auf den Einfluſs der M. auf den zeitl… Verlauf der Rk. bei verschiedenen Jodiden und 2. auf den Einfluſs der M. auf … Gleichgewichtszustand im Endzustande der Rk. ebenfalls für die verschiedenen Jo… Hierbei lieſs man wechselnde Äquivalente Eisenchlorid und Jodid aufeinander … wirken. Nach der Zusammenstellung der Vff. ist das wesentliche Ergebnis … Untersuchung, daſs die im Endzustande vorhandene Menge freien Jods für die … schiedenen untersuchten Metalljodide annähernd gleich groſs ist; auch zeigen … Zeitkurven der Rk. einen ganz analogen Verlauf. Die Reihenfolge der Jodide … ihrer Umsetzungsfähigkeit ist, von kleinen Abweichungen abgesehen, in aufsteigen… Linie folgende:

FeJ_2, CdJ_2, ZnJ_2, KJ, LiJ, MgJ_2, CaJ_2, NaJ, SrJ_2, BaJ_2, MnJ_2, NH_4J, AlJ_3.

Eine stärkere Abweichung zeigt sich namentlich beim Aluminiumjodid, das dur… weg höhere Werte ergab und neben dem Jodwasserstoff das einzige Jodid ist, welch… im Überschuſs auf Eisenchlorid einwirkend, die theoretische Menge an freiem J… wirklich erreichen läſst. Erheblich niedrigere Werte finden sich bei Kadmium- … Eisenjodür. Ganz abnorm verhält sich Lithiumjodid, insofern, als von einem … wissen Punkte an mit wachsendem Überschusse desselben die Menge des freien J… zurückgeht, während alle anderen Jodide das entgegengesetzte Verhalten zeigen. … den Endzustand bei Überschuſs an Jodid u. bei Überschuſs an Ferrisalz darstellen… Kurven zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf, doch steigen die Kurven bei Übersch… an Eisenchlorid etwas langsamer an, als jene des Jodidüberschusses, wie dies sch… früher für Kaliumjodid und Jodwasserstoff gezeigt wurde. Die Umsetzungen … Überschuſs an Ferrisalz unterscheiden sich aber von denen mit Überschuſs an Jod… darin wesentlich, daſs nur in ersterem Falle das ausgeschiedene Jod die theoreti… mögliche Menge erreicht, u. zwar meist von einem Überschusse von 16 Äquivalent… an. Im allgemeinen läſst sich sagen, daſs der Einfluſs des als Jodid vorhanden… Metalles auf den Verlauf der Rk. nur unbedeutend und erheblich geringer ist, … jener der im Ferrisalz enthaltenen Säure. (Z. Anorg. Ch. **9**. 212—27. 18/6. [11/… Tübingen. Univ.-Lab.)

Meyer.

Messner, *Zur Kenntnis der Ferrocyanide.* Die Erkenntnis der Konstitution v… *Berliner Blau* und *Turnbull's Blau* leidet unter der Hauptschwierigkeit, daſs … Spaltungen der Farbstoffe nicht die primären Zersetzungsprodd. liefern. Wenn …

beide Substanzen bei der Einw. von Alkali Ferrihydroxyd und Ferrocyankalium liefern, so läfst sich hieraus durchaus nicht schliefsen, dafs beide Farbstoffe identisch, d. h. Ferriferrocyanid sind, denn dieselben Prodd. würden auftreten, wenn TURNBULL's Blau, wie man es seiner Darst. nach erwarten sollte, Ferroferricyanid wäre, da die erwarteten Komponenten Ferrohydroxyd und Ferricyankalium sich sofort umsetzen. Auch andere Spaltungen — Borax, Natriumphosphat, Oxyde der Leicht- u. Schwermetalle, konz. Schwefels. — führten den Vf. nicht zum Ziele. Ebensowenig ist die quantitative Analyse ausschlaggebend, da die für beide Körper berechneten Werte zu nahe zusammenliegen. Vf. macht an dieser Stelle mit Recht auf die vielen Widersprüche aufmerksam, welche sich in der Litteratur über die Ferrocyanide finden.

Mehr Erfolg hatte die Unters. des *Berliner Grüns*. Auch hier läfst sich aus der Alkalispaltung in Ferro- und Ferricyankalium neben Ferrihydroxyd nichts schliefsen, und die üblichste Auffassung, der Farbstoff sei eine Art Doppelsalz von Ferriferrocyanid und Ferriferricyanid, ist durchaus unbewiesen. Das Berliner Grün entsteht durch Behandlung von WILLIAMSON's Violett mit Salzs. und ist identisch mit dem von PELOUZE aus Ferrocyankalium und Chlor dargestellten Grün. Der Umstand, dafs der Körper sich nicht weiter oxydieren läfst, ohne zu zerfallen, und das sich aus den Analysen berechnende Verhältnis von Eisen zu Cyan, welches immer annähernd 1 : 3 ist, weisen darauf hin, dafs das Berliner Grün nichts anderes ist, als Ferriferricyanid. Thatsächlich stimmen die Analysen des auf dem üblichen Wege dargestellten Präparates nur darum nicht gut, weil dasselbe beim Trocknen u. unter der Einw. des Lichtes Cyan abgiebt. Leitet man unter Lichtabschlufs Chlor in Ferricyankalium in der Siedehitze ein, läfst im Chlorstrom erkalten, wäscht das Grün, ebenfalls unter Lichtabschlufs, mit k. W. aus und analysiert die feuchte Substanz, so entspricht ihre Zus. der Formel $FeFeCy_6$, d. h. dem Ferriferricyankalium. — Die braune Lsg., welche aus Ferrisalzen und Ferricyankalium entsteht, und welche nach der allgemeinen Annahme Ferriferricyankalium enthalten soll, setzt bei längerem Stehen einen grünen Nd. (Berliner Grün) ab.

Williamson's Violett entsteht durch Oxydation des sogen. Blausäurerückstandes (Rückstand von der Blausäurebereitung aus Ferrocyankalium und Schwefelsäure: $K_2Fe^{II}Fe^{II}Cy_6$). Der Farbstoff entspricht nach dem Entdecker der Zus. $KFeFeCy_6$. Oxydiert man, wie WILLIAMSON vorschreibt, mit verd. HNO_3, so kann man zwar ein schönes Violett erhalten, der Endpunkt der Rk. ist jedoch unkontrollierbar, da dieselbe leicht weiter geht und Berliner Grün bildet. Das einzige Oxydationsmittel, welches nicht weiter zu oxydieren scheint, als bis zum Violett, ist Ferrisalz. Das so erhaltene Violett entspricht aber nicht der von WILLIAMSON angegebenen Formel $KFeFeCy_6$, sondern ist kaliärmer. Vf. glaubt, dafs in WILLIAMSON's Violett kein einheitlicher Körper vorliegt.

Als Nachtrag zu seiner Publikation über „Krystallisierte Kupferferrocyanide" (**95**. I. 1004) teilt Vf. noch mit, dafs er *Lithiumcupro-* und *Lithiumcupriferrocyanid* dargestellt hat. Ersteres bildet farblose, sechsseitige Prismen oder Würfel, letzteres sehr kleine, rote, quadratische Blättchen, zuweilen auch kurze, braunrote Nadeln. Bei Verss., die den Kupferferrocyaniden analogen Ferricyanide darzustellen, erhielt Vf. das Kaliumcupriferrocyanid:

$$CuCy_2 + 2K_3FeCy_6 = K_2CuFeCy_6 + K_4FeCy_6 + Cy_2.$$

(Z. Anorg. Ch. **9**. 126—43. 18/6. [25/3.] Würzburg. Technol. Inst. d. Univ.) MEYER.

F. Mylius und **O. Fromm**, *Versuche zur Herstellung von reinem Zink*. Vff. erstrebten die Herstellung eines Zinks, in welchem durch chemische Mittel keinerlei Verunreinigungen zu entdecken wären. Die sehr eingehende und mit mühevoller Sorgfalt durchgeführte Arbeit beschäftigt sich in einem kürzeren ersten Teile mit der Erkennung und Bestimmung der Verunreinigungen des Handelszinks. Als solche

kommen in Betracht: Eisen, Blei und Kadmium. Zur Erkennung und quantitativen Bestimmung derselben werden 100 g Zink mit 200 ccm W. und der zur Lsg. nötigen HNO_3 übergossen. Man übersättigt mit NH_3, bis der Zn-Nd. wieder gelöst ist, versetzt dann nach dem Verdünnen auf 2 Liter nur so viel Schwefelammonium zu, bis der entstehende Nd. anfängt, rein weifs auszufallen, d. h. bis Blei, Eisen u. Kadmium gefällt sind. Die so in dem Nd. konz. Verunreinigungen werden in bekannter Weise von einander getrennt. Von Leichtmetallen wurde in einer Zinkprobe auf elektrolytischem Wege eine geringe Menge Magnesium gefunden.

Der zweite, der Hauptteil der Arbeit, behandelt die Herstellung von reinem Zink. Sowohl das Schmelzen des Metalls mit Salpeter oder mit Schwefel, als auch die Destillation kann zur Reinigung dienen, wenn auch der Zweck damit unvollkommen erreicht wird. Interessant ist die Beobachtung der Vff., dafs die beim langsamen Erkalten des geschmolzenen Zinks zuerst ausgeschiedenen Krystalle zwar weder Blei, noch Kadmium, dafür aber desto mehr Eisen enthalten. — Es wurde nunmehr die Reinigung auf chemischem Wege versucht. Durch Krystallisation der Sulfate aus wss.-alkoh. Lsg. bei 0° konnte zwar das Cd, nicht aber Fe und Pb vollständig eliminiert werden. Die Sulfatlsg. kann man am besten durch Behandlung mit Zinkstaub oder mit Zinkamalgam von den verunreinigenden Metallen befreien. Reine Sulfatlsgg. kann man auch aus gereinigtem Zinkoxyd herstellen, welches aus der durch fraktionierte Fällung mit Schwefelammonium (s. o.) erhaltenen ammoniakalischen gereinigten Lsg. erhalten wird, wenn man dieselbe mit sd. W. behandelt:

$$Zn(ONH_4)_2 = ZnO + 2NH_3 + H_2O.$$

Auch das Zinkäthyl läfst sich zur Herstellung sehr reiner Zinklsgg. benutzen.

Die elektrolytische Reinigung der Sulfatlsg. mittels Platinelektroden bietet keine Schwierigkeiten; versucht man nun, aus einer so gereinigten Zinksulfatlsg. das Zink auf elektrolytischem Wege abzuscheiden, indem man als Anode ein Platinblech, als Kathode ein Zinkblech benutzt, und die Neutralisation der bei der Elektrolyse entstehenden freien S. durch Eintragen von Zinkoxyd bewirkt, wobei letzteres nach dem Schema $ZnO = Zn + O$ zerlegt wird, während das Sulfat nur die Rolle der Schwefelsäure bei der elektrolytischen Wasserzersetzung spielt, so erhält man ein Zink, welches platinhaltig ist.

Bei der elektrolytischen Raffination des Zinks geschieht die Reinigung innerhalb des elektrolytischen Bades. Man verwendet als Anode eine unreine Zinkplatte, von welcher das reine Zink an die Kathode wandern soll, während die Verunreinigungen teils an der Anode, teils im Elektrolyten (Zinksulfatlsg.) gel. bleiben. Hierbei treten aber, wie Vff. in eingehender Weise besprechen, an beiden Elektroden leicht Störungen auf, welche von nachteiligem Einfluſs auf den Reinigungsprozeſs sind. Es stellte sich nun heraus, dafs zur Erzeugung eines **kompakten** Zinknd. die Bedingungen im elektrolytischen Bade so gewählt werden müssen, dafs die **völlige** Reinigung des Zinks dadurch unmöglich ist, weil man an bestimmte Grenzen der Stromdichte und der Acidität der Lsg. gebunden ist. Führt man aber die Raffination in basischer Lsg. und bei geringer Stromdichte aus, so lagert sich das Zink schwammförmig ab; dasselbe ist jedoch von fremden Metallen so gut wie frei, besonders wenn man den Raffinationsprozeſs mehrmals wiederholt.

Das so gewonnene schwammige Metall muſs gewaschen und durch Schmelzen mit Salmiak von Oxyd befreit werden, worauf schliefslich die Sublimation des Metalls im Vakuum erfolgt; es enthält dann höchstens 1 Tl. Verunreinigungen auf 100 000 Tle. Zink. (Z. Anorg. Ch. **9**. 144—77. 18/6. [14/2.] Charlottenburg. Physikal.-Technische Reichsanstalt.) **Meyer.**

Henryk Arctowski, *Vorläufige Untersuchungen über die Hydrolyse der wässerigen Lösungen des Quecksilberchlorids.* Die doppelte Umsetzung zwischen mineral-

hen Salzen u. dem W. (Hydrolyse) ist eine Rk., deren Eintreten u. deren Verlauf nehmlich von der Temperatur abhängig ist. Während sich die Zers. des Wismutlorids durch W. bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht, vollendet sich die Hydroe des Chlorkaliums erst bei Rotglut. Nach BERTHELOT's Anschauungen kann n aber eine solche Hydrolyse dann nicht eintreten, wenn dieselbe eine endothermche Rk. zur Voraussetzung hat. Thatsächlich weist nun der Vf. nach, daſs eine s. Lsg. von Quecksilberchlorid stets freie HCl enthält, obwohl die Rk. $HgCl_2$ (gel.) $+ H_2O$ (fl.) $= HgO + 2HCl$ (—19,4 Cal.) endothermisch ist. Diese Zers. läſst sich ar schön verfolgen, indem man ein Stück Marmor in die Sublimatlsg. einführt, elches unter CO_2-Entw. die frei werdende HCl bindet und so durch fortwährende örung des Gleichgewichts der Lsg. die Hydrolyse immer weiter fortschreiten läſst, s das gebildete basische Quecksilbersalz auskrystallisiert. Die Zus. dieser Oxyloride hängt in erster Linie von der Temperatur ab. Die Bildung jeder einzelnen erb. findet nur innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalls statt. Bei gewöhnher Temperatur geht die Hydrolyse sehr langsam vor sich; es bilden sich schön rystallisierte, gelbe Oxychloride (darunter $2HgCl_2.HgO$). Die Verb. $HgCl_2.3HgO$ ntsteht bei 80°, $HgCl_2.4HgO$ bei 100°; letztere in kleiner Menge auch schon bei ewöhnlicher Temperatur. Die Basizität der Verbb. steigt also mit wachsender Temeratur. Die erhaltenen Oxychloride sind nur bei Ggw. der neutralen Salzlsg. beändig, reines W. zers. sie, indem es ihnen Sublimat entzieht und Oxyd in Freiheit tzt. Die basischsten Prodd. sind am beständigsten. Dem Einwurf, daſs die beobchteten Erscheinungen auf einer doppelten Umsetzung des kohlensauren Kalkes mit m Quecksilberchlorid beruhen könnten, in der Weise, daſs das gebildete Quecksbercarbonat Quecksilberoxyd abgäbe, welches sich dann mit dem gelösten Chlorid reinigen könnte, begegnet Vf. dadurch, daſs er zeigt, wie die besprochene Rk. nur i Ggw. von W., nicht aber bei Ggw. von A. u. Ä. vor sich geht, daſs man ferner n Marmor ganz fortlassen kann, wenn man Quecksilberchlorid und W. in zugeshmolzenen Röhren bei 210° erhitzt, wobei sich eine beträchtliche Menge eines hwarzen Oxychlorids bildet.

Als Bestätigung dient ferner die Thatsache, daſs die elektrische Leitfähigkeit hr verd. Sublimatlsgg. mit der Zeit merklich zunimmt.

Auch beim Quecksilberbromid wurde die Bildung von basischen Salzen beobchtet, nur sind die Mengen der entstehenden Oxybromide unter sonst gleichen Beingungen weit geringer. Die wss. Lsgg. des Quecksilberjodids scheinen erst von ner relativ hohen Temperatur (170°) an hydrolytisch dissociiert zu sein. (Z. Anorg. h. **9**. 178—89. 18/6. [2/3.] Lüttich. Inst. de chim. gén.) MEYER.

Th. Gross, *Versuche mit Silbersulfid.* Vf. brachte in verd. H_2SO_4 mit einer latinkathode Ag_2S in Berührung und beobachtete dann bei durchgehendem Strom Umwandlung des Ag_2S in eine graue M., während das von der Kathode entweichende as in $AgNO_3$-Lsg. einen aus grauschwarzen, glänzenden Blättchen bestehenden Nd. ervorrief. Ein gleichartiger Nd. wurde durch Fällen der elektrolysierten H_2SO_4 mit $AgNO_3$ erhalten. Beide Verbb. zeigten von Ag_2S abweichendes Verhalten. Mit HNO_3 (1 Vol. S. D. 1,4 + 1 Vol. W.) erhitzt, gab die Substanz einen hellbraunen, ml. Körper, welcher durch Schmelzen mit KOH zerlegt wurde. Der wss. Auszug er Schmelze gab mit BaN_2O_6 einen weiſsen, beim Glühen grau werdenden Nd. Wurde die Schmelze in HNO_3 gel., Ag durch HCl ausgefällt und die Fl. verdampft, o resultierte ein fast weiſses, in SS. wl. Pulver; nach dem Schmelzen desselben mit KOH löste es sich leicht in verd. HCl; H_2S erzeugte in der Lsg. braune Fällung. Durch Glühen im H-Strom lieſs sich der grauschwarze, blätterige Körper nur ganz unvollständig reduzieren. Die graue, an der Kathode entstandene M. in HNO_3 gel. schied beim sorgfältigen Neutralisieren der Lsg. durchscheinend braune Flocken ab,

welche, in H geglüht, ein schwarzes, ungeschmolzenes, in h. HNO_3 unl. Pulver gaben. Dies mit KOH geschmolzen, wurde ll. in verd. HCl.

Ag_2S mit 3—4-facher Menge $AgNO_3$ vermengt, mit HNO_3, D. 1,4, übergossen, zur Trockene verdampft und geglüht, bis keine rotbraunen Dämpfe mehr entwichen, verwandelte sich in eine graue, ungeschm. M. Dieselbe, mit HNO_3 bis zum Aufhören einer Rk. erhitzt, wurde nach Verdampfen der S. durch Zn reduziert, dann mit HNO_3 erhitzt und mit W. behandelt, wobei ein hellgraues Pulver zurückblieb, das, in H geglüht, schokoladenbraun wurde. Diese in HNO_3 unl. M. gab, mit KOH geschmolzen, eine in verd. HCl ll. Substanz, welche weder Säure, noch Ag enthielt. (Gleichartige, unwahrscheinliche Prodd. hat Vf. früher durch Elektrolyse von Ag_2SO_4 mit Ag_2O in ammoniakal. Lsg. erhalten [**95.** I. 411]. D. Ref.) (Elektrochem. Ztschr. **1895**. 80—81.) SCHMITZ-DUMONT.

L. A. Hallopeau, *Über die Parawolframsäure.* Die S. wurde nur in Lsg. erhalten, und zwar auf folgende Weise. Parawolframsaures Ba, welches durch Mischen von wss. Lsgg. von Natriumparawolframat und BaCl und Waschen mit h. W. dargestellt worden war, wurde in W. suspendiert und tropfenweise H_2SO_4 unter beständigem Rühren zugefügt. Um eine weitergehende Zers. zu vermeiden, giebt man nur eine ungenügende Menge H_2SO_4 hinzu. Die vom $BaSO_4$ und unzers. parawolframsaurem Ba abfiltrierte Lsg. ist eine Lsg. reiner Parawolframsäure. Beim Eindampfen derselben erhält man die Parawolframs. stets vermischt mit einer beträchtlichen Menge Wolframhydrat, welches als weifse Flocken zurückbleibt, wenn man die so erhaltene Substanz wieder in W. l. — *Eigenschaften. Einwirkung der Wärme.* Verd. Lsgg. werden nicht beim Erwärmen verändert, durch andauerndes Kochen derselben wird aber ein Teil der S. in Metawolframs. übergeführt. — *Einwirkung von Alkalien.* Bei genauer Neutralisation der S. mit Soda erhält man beim Konzentrieren prismatische Krystalle des Na-Salzes, $12WO_3.5Na_2O + 28H_2O$. — *Einwirkung von Säuren.* H_2SO_4, HCl, HNO_3 zers. verd. Lsgg. der Parawolframs. Beim Einleiten von H_2S entsteht ein blaues Oxyd, bei langer Einw. von H_2S auf sehr verd. Lsgg. der S. kann man erst eine grüne, dann eine rote Färbung erhalten. Organische Säuren und Zusatz von A. bewirken gleichfalls die Bildung des blauen Oxyds, beim Konzentrieren entsteht ein Nd. von weifsem Wolframhydrat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 61—63. [1/7.*] Allgem. Lab. d. Sorbonne.) HESSE.

Ludwig Mond, **William Ramsay** und **John Shields**, *Über die Okklusion von Sauerstoff und Wasserstoff durch Platinschwarz.* Platinblech und Platinschwamm okkludieren nur geringe Mengen Sauerstoff. Platinschwarz hält sehr hartnäckig noch nach dem Trocknen bei 100° $^1/_2$% W. zurück und kann davon erst bei Erhitzung auf 400° im Vakuum, wobei das Schwarz seine charakteristischen Eigenschaften verliert, befreit werden. D. des Platinschwarz ist 19,4 und unter Berücksichtigung des Wassergehaltes 21,5. Platinschwarz absorbiert etwa 100 Vol. Sauerstoff. Derselbe fängt bei 300° an, zu entweichen; bei 400° kann die Hauptmenge des Gases ausgezogen werden, aber erst bei Rotglut kann man den Rest entfernen. Wegen der Festigkeit, mit der Sauerstoff vom Platinschwarz zurückgehalten wird, mufs man bei der Bestimmung des okkludierten Wasserstoffs den von Sauerstoff chemisch gebundenen von dem wirklich okkludierten Wasserstoff unterscheiden. Es werden zusammen 310 Vol. Wasserstoff absorbiert, aber hiervon werden 200 Vol. in W. verwandelt u. 110 Vol. okkludiert. Nur ein Teil des okkludierten Wasserstoffs kann dem Platinschwarz bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum entzogen werden; die Hauptmenge kann erst bei Erwärmung auf 250—300° und der Rest bei Rotglut entfernt werden. Geringe Verunreinigungen des Platinschwarz durch Fett etc. beeinflussen wesentlich die Okklusion des Wasserstoffs. Im Vakuum absorbiert Platinschwarz eine gewisse Menge Wasserstoff, und die Menge des absorbierten Gases steigt bei Druckerhöhung,

bis der Druck 200—300 mm beträgt. Eine weitere Druckerhöhung vermehrt die Absorption des Wasserstoffs fast gar nicht mehr. Erhöht man den Druck von 1 auf $4^1/_2$ Atmosphären, so wird noch ein Volum Wasserstoff absorbiert, während unter gleichen Bedingungen noch $8^1/_2$ Vol. Sauerstoff aufgenommen werden. Das mit Wasserstoff gesättigte Platinschwarz giebt, wenn man es in einer Wasserstoffatmosphäre erhitzt, Wasserstoff ab, während das mit Sauerstoff beladene Platinschwarz in einer Sauerstoffatmosphäre noch Sauerstoff beim Erwärmen aufnimmt, bis die Temperatur von 360° erreicht wird, von welcher an bei weiterer Erhitzung Sauerstoff abgegeben wird. Die Existenz bestimmter Verbb. von Platin und Wasserstoff ist noch nicht genügend bewiesen. Die Bestimmungen der Verbindungswärme von Platin mit Wasserstoff durch BERTHELOT und FAVRE sind wertlos, da es wahrscheinlich ist, dafs sich bei den Bestimmungen W. gebildet hat. — Gelegentlich dieser Verss. wurde festgestellt, dafs sich Quecksilber mit Sauerstoff bei 237° verbindet, u. dafs ein Gemisch von Platinschwarz mit Phosphorpentoxyd bei hoher Temperatur, wahrscheinlich unter Bildung eines Phosphats, Sauerstoff absorbiert. (Royal Society; Chem. News **72**. 5. 5/7.)

BODLÄNDER.

Organische Chemie.

J. Alfred Wanklyn und **W. J. Cooper**, *Über die Natur und die Zusammensetzung des käuflichen russischen Kerosins.* Die Vff. wiederholen ihre Angabe, dafs bei der sorgfältig durchgeführten fraktionierten Destillation vollständig einheitliche Fraktionen erhalten werden, deren DD., bezogen auf Wasserstoff, von einem Gliede bis zum nächst höher sd. nicht um 14, sondern um 7 Einheiten steigt. Es wurde eine ununterbrochene Reihe von KW-stoffen erhalten, die 13—36 halbe Atome Kohlenstoff vom Atomgewicht 12, resp. 13—36 Atome Kohlenstoff vom Atomgewicht 6 enthalten. Die DD. stimmen mit den theoretischen sehr gut überein. $D^{15,5}$. steigt kontinuierlich mit zunehmendem Molekulargewicht von 0,7350 für $C_{6^1/_2}H_{13}$ bis 0,8603, für $C_{18}H_{36}$. K. steigt von 85° für C_7H_{14} bis 280° für $C_{18}H_{36}$; das Inkrement für $^1/_2$ C-Atom beträgt zuerst etwa 10°, bei den höchsten Gliedern etwa 7°. Die früher beschriebenen Essigsäureverbb. der KW-stoffe (S. 10) liefsen sich für jeden der KW-stoffe darstellen; es wird der Wasserstoffgehalt der Verbb. mitgeteilt, der von dem theoretischen nur unwesentlich abweicht. Die Vff. nennen die im Kerosin enthaltenen Verbb. „Kerose“. (Chem. News **72**. 7. 5/7.) BODLÄNDER.

Vivian B. Lewes, *Die Einwirkung der Wärme auf Äthylen.* II. Der Vf. hat (**94**. I. 725) gezeigt, dafs bei der Erwärmung von Äthylen vorzugsweise die Rk. erfolgt:

$$3C_2H_4 = 2C_2H_2 + 2CH_4.$$

Diese Zers. erfolgt beim Leiten des Gases durch ein erhitztes Rohr sehr schnell, so dafs, nachdem das Gas ein Zoll des Rohres passiert hat, schon 70—80% des Äthylens zers. sind. Die vollständige Zers. des Äthylens erfolgt aber sehr langsam, da, nachdem das Gas 18 Zoll des Rohres passiert hat, noch 7—10% des Äthylens vorhanden sind. Dies rührt von sekundären Rkk. her, indem das Acetylen zum Teil zerfällt, und der hierbei nascierende Wasserstoff mit Acetylen Äthylen regeneriert. Eine Verdünnung des durch das erhitzte Rohr geleiteten Äthylens durch Wasserstoff übt nur einen geringen Einfluſs auf die Zers. aus, da ein solcher erst bei Mengen von über 75% Wasserstoff hervortritt. Hierdurch wird auch bewiesen, dafs die Zers. des Äthylens vorzugsweise durch die strahlende Wärme, nicht durch die Berührung mit dem heifsen Platinrohr verursacht wird. Es geht dies auch aus Versuchen hervor, in welchen das Gas durch ein dickes und ein dünnes Platinrohr geleitet wurde, wobei die Geschwindigkeit in dem dünneren Rohre dem verringerten Querschnitt

entsprechend verringert wurde. Trotzdem hierbei die mit dem Gas in Berührung befindliche Fläche 5,6-mal so groſs war, als in dem weiteren Rohr, war die Zers. bei gleicher Einwirkungsdauer nur um den dritten Teil vermehrt. Wird die Stromgeschwindigkeit vermehrt, so verringert sich die Zers., wenn die erhitzte Fläche klein ist; wenn die Fläche zunimmt, tritt der Einfluſs der Geschwindigkeit des Gasstromes auf die Zers. des Äthylens schnell zurück. (Royal Society; Chem. News **71**. 273. 286—87. 298—99.) BODLÄNDER.

A. Brochet, *Einwirkung der Halogene auf Methylalkohol. I. Einwirkung von Chlor auf Methylalkohol.* Trockenes Cl wirkt auf Methylalkohol im diffusen Licht langsam, im direkten Sonnenlicht schneller ein. Feuchtes Cl reagiert auch gut ohne direktes Sonnenlicht. 400 g Methylalkohol absorbierten ca. 1 kg Cl, bei dieser Rk. findet eine beständige Gasentw. statt. Zum Schluſs der Rk. findet eine Trennung in zwei Schichten statt. Die obere Schicht (130 g) war ein Gemisch von Formaldehyd, W., unverändertem A. und HCl, die untere wurde nach dem Erhitzen bei gewöhnlichem Druck destilliert, Hauptmenge sd. bei 100—110° (geringe Zers.). Dieses Prod. war das Dichlormethyloxyd, $CH_2Cl—O—CH_2Cl$, welches von REGNAULT und TISCHTSCHENKO schon gewonnen worden ist, durch W. und Alkali in Formaldehyd und HCl zers., mit NH_3 bildet sich Hexamethylenamin. Vf. nimmt an, daſs sich erst Chlormethylalkohol, $Cl.CH_2OH$, bildet, welcher sich dann unter Abspaltung von H_2O nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2<^{Cl}_{OH} \\ CH_2<^{OH}_{Cl} \end{matrix} = CH_2Cl.O—CH_2Cl + H_2O$$

zersetzt.

Untersuchung der bei dieser Reaktion gebildeten Gase. Auſser HCl entstand noch CO_2 und CO. — *Einwirkung von Chlor auf Methylalkohol in der Wärme.* Bei dieser Rk. entsteht Methylalkohol und bei genügend hoher Temperatur CH_3Cl. — *II. Einwirkung von Brom auf Methylalkohol.* Die Rk. ist sehr gering in der Kälte und selbst bei 100°. Bei 130—150° (Rohr) entstehen zwei farblose Schichten, die obere enthält neben HBr wenig Formaldehyd, die untere besteht fast vollständig aus CH_3Br. — *III. Einwirkung von Jod auf Methylalkohol.* Unter 150° ist die Rk. sehr schwach. Bei 180° (Rohr) entsteht neben wenig CO_2, HJ u. CH_3J im wesentlichen $CH_3—O—CH_3$. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 681—89. [5/6.*]; C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 130—33. [8/7.*].) HESSE.

F. A. Eremin, *Die Reinigung der Essigsäure auf elektrolytischem Wege.* Nach folgenden Ermittelungen von Cu- und Extraktgehalt in Essigsäuren giebt die elektrolytische Reinigung das beste Prod.:

	Ungereinigte Essigsäure	Durch Dest. gereinigt	Elektrisch gereinigt
Cu	0,009—0,005%	0,01—0,006%	Spuren, oder fehlt
Extrakt (Teer)	0,08 —0,06 „	0,06—0,03 „	0,002—0,005%
$C_2H_4O_2$	30—31 „	30—31 „	30—31 „

(Elektrochem. Ztschr. **1895**. 82.) SCHMITZ-DUMONT.

De Forcrand, *Thermochemische Untersuchungen über den Acetessigester.* Die Natriumverb. des Acetessigesters wurde durch Behandlung der ath. Lsg. des Acetessigesters mit der berechneten Menge einer Lsg. von Natrium in absolutem A. und Ausfällung durch etwas W. dargestellt. Die Natriumverb. krystallisiert mit einem

Molekül W., von dem durch langes Stehen über Phosphorsäureanhydrid nur die Hälfte entfernt werden konnte. Die Lösungswärme des Hydrats in W. ist 0,20, die des teilweise entwässerten Stoffes 2,38. Daraus ergiebt sich durch Extrapolation die Lösungswärme der wasserfreien Natriumverb. zu 4,56. Die Lösungswärme des wasserfreien Acetessigesters ist 1,25, die Neutralisationswärme durch Natronlauge in viel W. ist 7,32. Daraus ergiebt sich:

$C_6H_{10}O_3$fl. + Na fest = HGas + $C_6H_9NaO_3$ fest + 47,09 Cal.
$C_6H_{10}O_3$fl. + NaOH fest = H_2O fest + $C_6H_9NaO_3$ fest + 15,22 Cal.

Durch unsichere Analogieschlüsse wird für den festen Ester die Neutralisationswärme durch festes Natrium zu 39—40 Cal. angenommen. Der Wert liegt in der Mitte zwischen dem für tertiäre Alkohole bestimmten (28 Cal.) und dem für Säuren (50 Cal). Dies würde dagegen sprechen, dem Acetessigester die Formel $CH_3.C(OH):CH.CO_2C_2H_5$ zu geben. Der Wert der Neutralisationswärme ist aber dem für Phenol ermittelten sehr nahe, und es ist möglich, daſs in beiden Fällen der höhere Wärmewert gegenüber den tertiären Alkoholen darauf zurückzuführen ist, daſs das hydroxylierte Kohlenstoffatom an ein benachbartes Kohlenstoffatom einfach und an das andere doppelt gebunden ist. (Ann. Chim. Phys. [7] **5**. 405—18. Juli.) BODLÄNDER.

Carl Boettinger, *Zur Kenntnis der Glyoxylsäure.* IV. Abt. *Verhalten gegen Kohlenhydrate.* (Forts. v. S. 83). I. Glyoxyls. u. Stärke. Durch Einw. von Glyoxyls. (D. 1,32) auf fein zerriebene Stärke bei Ggw. von etwas W. in der Wärme bis zur Lsg. bildet sich eine Zuckerart, welche FEHLING'sche Lsg. reduziert. Mit überschüssiger Glyoxyls. scheint sich auch ein Ester der Stärke zu bilden. II. Glyoxyls. und Rohrzucker. Es findet Invertierung von ca. 70% Rohrzucker beim Erwärmen beider Körper statt. III. Die gärungshemmende Wirkung der Glyoxyls. auf Hefe ist schon in $^1/_2$%iger Lsg. eine bedeutende. IV. Glyoxyls. und Traubenzucker geben, auf dem Wasserbade bis zur Lsg. erwärmt, einen fast farblosen Sirup von der Zus. $C_8H_{14}O_9 + H_2O$, welcher durch Lösen des Reaktionsprod. in CH_3OH, Versetzen der Lsg. mit Aceton und Eindampfen der Filtrats gewonnen wird. Derselbe wird behufs Reinigung mehrere Male mit Aceton durchgearbeitet und in k. W. gel.; die Lsg. wird im Exsikkator verdunstet. Bei 85° wird er wasserfrei. Sein Reduktionsvermögen entspricht 68—69% Traubenzucker ($C_6H_{12}O_6 + C_2H_2O_3$ = 70,9% Traubenzucker ber.). V. Glyoxyls. und Lävulose und Galaktose. Mit Lävulose entsteht ein Sirup v. d. Zus. $C_6H_{12}O_6 + 2C_2H_2O_3$ (bei 85° getrocknet), mit Galaktose ein solcher v. d. Zus. des Traubenzuckerderivats. (Arch. der Pharm. **233**. 287—95. 30/6. [14/5.] Darmstadt. Chem.-techn. Privat-Labor.) v. SODEN.

T. L. Phipson, *Notiz über die Darstellung von Citronensäure aus Rohrzucker.* Setzt man zu einer Rohrzuckerlsg. einige Tropfen Schwefels. und etwas Permanganatlsg., so tritt nach kurzer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur Entfärbung ein, und auf Zusatz von Ammoniak und Chlorcalcium entsteht in der Kälte kein Nd., wohl aber beim Kochen. Die aus dem Nd. freigemachte S. scheint nach ihrer Krystallform nach Citronens. zu sein (?). (Chem. News. **71**. 296; 21/6.) BODLÄNDER.

L. Claisen, *Bemerkung zu der Abhandlung von Fileti u. Ponzio: „Umwandlung der Ketone in α-Diketone.* FILETI und PONZIO haben aus ihren Verss. geschlossen, daſs die vom Vf. und MANASSE aus Ketonen mittels Amylnitril dargestellten Isonitrosoketone die Formel $CH_3—CO—C(NOH)—R$ u. nicht die vom Vf. aufgestellte Formel $CH.(NOH)—CO—CH_2—R$ haben müſsten. Vf. erkennt die Richigkeit dieser Schlüsse an, bemerkt aber, daſs er seine Formel nur als wahrscheinlich bezeichnet habe. (J. pr. Chem. **52**. 76—77. 4/7.) HESSE.

G. de Chalmot, *Über die Oxydation von komplexen Kohlehydraten.* Der V. hat die Annahme gemacht, daſs in den Pflanzen aus Hexosanen Pentosen dadu. entstehen, daſs in solchen Hexosen, deren Aldehydgruppe durch Kondensation g. bunden ist, bei der Oxydation die Alkoholgruppe angegriffen wird, und daſs aus d. entstandenen Carboxylgruppe Kohlens. abgespalten wird. Versuche, durch mäſs. Oxydation von kondensierten Hexosen zu Zwischenprodd. zu gelangen, wurden a. gestellt, muſsten aber unterbrochen werden. Als bisher erlangtes Resultat teilt d. Vf. mit, daſs bei der Einw. von Brom und Natronlauge auf Stärke, *α*-Methyl-d. glukosid und Baumwollcellulose Prodd. entstehen, die FEHLING'sche Lsg. reduzier. Über die Natur dieser Körper konnte nichts mit Sicherheit festgestellt werden. (Amer. Chem. J. **17**. 535—39. Juli. Spray. North-Carolina.) BODLÄNDER.

James O'Sullivan, *Notiz über die Hydrolyse und Bestimmung des Rohrzuckers.* SOXHLET giebt an, daſs der durch Erhitzung von Rohrzucker mit Säuren erhaltene Invertzucker nur ein Reduktionsvermögen besitze, welches 96% von dem des Traubenzuckers beträgt. Der Vf. untersuchte Invertzucker, welcher durch die *Einwirkung von Säuren auf Rohrzucker in der Kälte* dargestellt wurde. Eine 10%ig. Rohrzuckerlsg. wird durch 2 ccm konz. H_2SO_4 in der Kälte in 6 Tagen vollständig invertiert. Der hierbei gewonnene Invertzucker hat ein Reduktionsvermögen von 98,7—100,8% von demjenigen des Invertzuckers. Es braucht daher der übliche Faktor 0,4535, mittels welchen man aus dem reduzierten CuO den Invertzucker erhält, nicht verändert zu werden. Die nach der WILHELMY'schen Formel bestimmte Inversionskonstante variierte bei Beobachtungen nach einer Inversionszeit von 262—438 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur nur von 0,000250—0,000284 in unregelmäſsiger Weise. Daſs keine Birotation stattfand, geht aus der Konstanz dieser Werte und aus direkten Beobachtungen hervor. Die beste Inversionsmethode von Rohrzucker in Ggw. von Substanzen, die durch SS. hydrolysiert werden, ist die vom Vf. vorgeschlagene, bei welcher Invertase benutzt wird. Maltose wird zwar nach FISCHER's Angabe durch lufttrockne Hefe, nicht aber durch die nach des Vf. Vorschrift bereitete Invertase hydrolysiert. (J. Soc. Chem. Ind. **14**. 555—56. 29/6. Nottingham Section [24/5.*].) BODLÄNDER.

W. C. Hancock und **O. W. Dahl**, *Chemie der Lignocellulosen; ein neuer Typus.* Der Stengel von Aeschynomene aspera, einer indischen Leguminose, besteht aus echter Lignocellulose, die aber in ihrem Habitus und einigen Eigenschaften sich von anderen Lignocellulosen unterscheidet. Hervorzuheben ist namentlich, daſs nur ein kleiner Teil des Gewebes die Rkk. mit Anilinsalzen und mit salzsaurem Phloroglucin giebt. Diese Rkk. sind aber, wie CROSS und BEVAN gezeigt haben, nicht für die Lignocellulose als solche charakteristisch, sondern für Begleitstoffe derselben. Die Anilinrk. rührt von einem aldehyd- oder chinonartigen Nebenprod. her, die Phloroglucinrk. von den die Lignocellulosen fast immer begleitenden Pentosanen. Die Lignocellulose von Aeschynomene aspera enthält kein Pentosan, giebt aber trotzdem viel Furfurol, wodurch aufs neue bewiesen wird, daſs auch andere Stoffe als Pentosane Furfurol bilden. Die aschefreie Substanz enthält 46,5 % C und 6,7 % H; durch Kochen mit Alkalien werden 29,8 % der Substanz gelöst. Die gesamte Holzsubstanz giebt 11,6 % Furfurol, wovon der in Alkalien l. Teil 3,6 % und der darin unl. Anteil 8,0 % liefern. (Chem. News **72**. 16—18. 12/7. London. Lab. von CROSS und BEVAN.) BODLÄNDER.

R. W. Tromp de Haas und **B. Tollens**: 41., *Über Oxycellulose.* TOLLENS, LINDSEY und FLINT fanden in der von SACK und PORTER studierten Oxycellulose oder „künstlichen Pektinsubstanz" aus Fichtenholz das Verhältnis H : O = 1 : 8,14 resp. 1 : 8,53, also einen merkbaren Überschuſs an Sauerstoff über das Verhältnis der Kohlenhydrate. Ähnliche Zahlen fanden SACK und PORTER, CROSS und BEVAN;

auch MULDER's Zahlen stimmen unter Zugrundelegung des Atomgewichtes für C = 12 nicht mehr auf n $C_6H_{10}O_5$, sondern auf die Formel $C_{24}H_{38}O_{21}$.

In der Oxycellulose sind nach Vffn. erhebliche Mengen *Cellulose* vorhanden, was sowohl durch Überführung derselben in krystallisierte Dextrose (Glucose), als auch durch Abscheidung von Cellulose mittels der LANGE'schen Kalischmelzmethode nachgewiesen wurde. Im letzteren Falle wurden nur 20% Cellulose erhalten, woraus sich die Verschiedenheit der Oxycellulose aus Fichtenholz von reiner Cellulose und von der Oxycellulose von WITZ und NASTJUKOFF ergiebt. Die Verschiedenheit von den Oxycellulosen aus Stroh etc. (CROSS und BEVAN) zeigt sich an den geringeren Mengen (3—3½ %) Furfurol, welche Vff. bei der Dest. der Oxycellulose aus Fichtenholz mit HCl erhielten. (A. **286**. 296—300. 18/6. [5/4.] Göttingen. Agric.-chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

B. Tollens, *Bemerkungen zu der vorstehenden Abhandlung.* Die Pentosen und die Glucuronsäure mit ihren Derivaten liefern bekanntlich beim Destillieren mit Salzsäure viel *Furfurol*; Cellulose, Stärke, Rohrzucker etc. führen dagegen hierbei nur zu Spuren von Furfurol. Die viel Fulfurol gebenden Substanzen liefern in den meisten Fällen beim Erwärmen mit Salzsäure Auszüge, welche mit Phloroglucin und Salzsäure die rote sogenannte „Pentosenreaktion" mit ihren Spektralerscheinungen geben, welche mit Arabinose, Xylose, Glucuronsäure erhalten werden. In anderen Fällen, so mit den Oxycellulosen von CROSS, BEVAN und BEADLE, mit der Oxycellulose aus Fichtenholz von Vf. und TROMP DE HAAS, tritt trotz reicher Furfurolausbeute die rote Pentosenrk. nicht ein, so daſs in diesen Fällen die Ursache der Furfurolbildung nicht Pentosen oder Glucuronsäure sein werden. Nach CROSS, BEVAN und BEADLE sind dies andere Oxydationsprodd. der Cellulose. Nach Vf. ist möglicherweise das von E. FISCHER (**89**. I. 250) aus Glykosazon abgeschiedene Glykoson, $C_6H_{10}O_6$, beteiligt, welches mit Salzsäure Furfurol liefert. (A. **286**. 301—2. 18/6. [5/4.] Göttingen. Agrik.-chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

R. W. Tromp de Haas und **B. Tollens**: 42. *Untersuchung von Kokosnuſsschalen.* Ob die inneren harten Schalen der Kokosnüsse sich in ihrer Zus. den Holzgeweben im allgemeinen, welche neben Cellulose Pentosane enthalten, oder den harten Samenkörpern sich nähern, welche als Hauptbestandteil Mannan, d. h. das Mannose gebende Kohlenhydrat, enthalten, war noch nicht festgestellt. Vfl. pulverisierten die harten Schalen von Kokosnüssen, reinigten das Pulver mittels k. verd. Salzs., verd. Ammoniak, A., Ä. und erhitzten dann das gereinigte Pulver mit 4%ig. Schwefels. Das Prod. krystallisierte in weiſsen Nadeln, reduzierte FEHLING'sche Lsg., gab die Pentosenrkk., drehte rechts, zeigte sehr starke Multirotation ($[\alpha]D = +64{,}8°$, am folgenden Tag $+18{,}3°$) und war demnach Xylose mit wenig oder keiner anderen Beimengung. Aus der Mutterlauge schied sich ebenfalls nur Xylose ab, und konnte Mannose in derselben nicht nachgewiesen werden.

Das mittels verd. H_2SO_4 von Xylose (Xylan) befreite Kokosnuſsschalenpulver wurde nun mit konz. Schwefels. aufgeschlossen und hierbei ein weiſser Zucker erhalten, welcher keine Pentosenrk. zeigte, den Wert für $[\alpha]D = +50{,}8°$ ergab, Birotation aufwies und daher *Dextrose* war. Nach dem schnellen Krystallisieren der letzteren ist diese von wenig anderen Bestandteilen begleitet gewesen. Auf Mannose wurde hier nicht speziell geprüft. (A. **286**. 303—6. 18/6. [5/4.] Göttingen. Agrik.-chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

A. Trillat, *Darstellung von Aminen der Fettreihe. I. Darstellung von Methylamin.* Die Darst. von Monomethylamin und anderer Amine der Fettreihe aus einer Mischung von Formaldehyd und NH_3 oder aus Hexamethylenamin (S. 30) wird seit zwei Jahren in der Industrie ausgeführt u. bildet den Gegenstand mehrerer Patente.

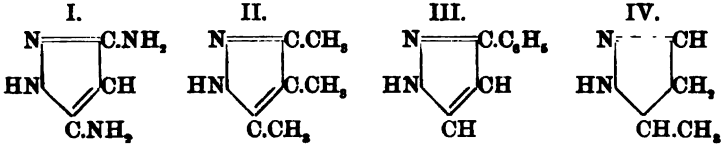
— *II. Einwirkung von Ammoniaksalzen auf Formaldehyd.* Diese Rk. hat PLÖSCH untersucht. Zur Darst. von Trimethylamin erhitzte dieser 10 g $(NH_4)_2SO_4$ und eine 16%ige Formaldehydlsg. 50 Stunden lang. Bei kürzerem Erhitzen und bei Anwendung einer ungenügenden Menge Formaldehyd entsteht auch Monomethylamin. — *III. Einfluſs der Reduktion.* Entgegen den Angaben von CAMBIER u. BROCHET ist die Reduktion von groſsem Einfluſs auf den Gang der Rk., was durch Verss. bestätigt wurde. In zwei Probierröhren wurden einige Dezigramme Hexamethylenamin und 2—3 ccm HCl gegeben. In ein Röhrchen wurde ein kleiner Zinkstreifen geworfen, beide Röhrchen 10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt u. dann mit NaOH verseift. Beim Erhitzen zeigt dasjenige Röhrchen, welches den Zinkstreifen enthielt, deutlichen Geruch nach Aminen und gab beim Anzünden eine groſse Flamme. Beides war bei dem zweiten Röhrchen nicht zu konstatieren. — *IV. Darstellung von Äthylamin.* Die vom Vf. angegebene Methode zur Darst. von Äthylamin, Reduktion von Aldehydammoniak, ergiebt nach CAMBIER u. BROCHET nur Pyridinbasen. JEAN dagegen bestätigte die Angaben des Vfs. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 689 bis 692. [5/6.*].) HESSE.

R. Seldner, *Glutarimid.* Durch Erhitzung von Acetonitril mit Essigsäure hat GAUTIER Diacetamid dargestellt, MILLER aber hat bei der analogen Rk. von Bernsteinsäurenitril mit Essigs. Succinimid erhalten. Ebenso wie Bernsteinsäurenitril reagiert Glutarsäurenitril mit Essigs. Hierbei, sowie bei Erhitzung von Glutars. mit Acetonitril und von Glutars. mit Glutarsäurenitril wurde immer *Glutarimid* (F. 152,5 bis 153°) erhalten, und zwar am meisten bei der letzten Rk. (Amer. Chem. J. **17**. 532—35. Juli. Brooklyn N.-Y. Lab. of the Adelphi Academy.) BODLÄNDER.

J. Cavalier, *Über die Phosphorsäureester des Allylalkohols. Allylphosphorsäure.* Bei der Einw. von Phosphors. auf Allylalkohol bildet sich eine geringe Menge Allylphosphors., $PO_4C_3H_5H_2$. Bei Anwendung von P_2O_5 ist die Einw. sehr heftig, Rk. wird durch Verdünnen des Allylalkohols mit Ä. und Abkühlen gemäſsigt. Nachdem ein Teil des Ä. abdestilliert ist, bilden sich zwei Schichten. Die obere, stark gefärbte, enthält wahrscheinlich Triallylphosphat. Die untere, wss., kaum gefärbte Schicht enthält die Allylphosphorsäure. Die Formel des Ba-Salzes ist $PO_4C_3H_5Ba$, l. in 10 Tln. W. von 20°, 50 Tln. W. von 90°. Bei niedriger Temperatur entstehen flache, farblose Krystalle, welche 5 Mol. Krystallwasser enthalten, die schon bei 40° abgegeben werden. Durch Fällen des Ba-Salzes mit der entsprechenden Menge H_2SO_4 entsteht eine Lsg. der Allylphosphors., aus welcher beim Eintrocknen im Vakuum ein sirupartiger Rückstand erhalten wurde. — Die Allylphosphors. bildet zwei Reihen von Salzen. Die neutralen Salze werden durch Neutralisation bis zum Aufhören der Rk. mit Phenolphtaleïn erhalten. Dargestellt wurden die K-, Na-, NH_4-Salze als ll. Verbb., das Ca-, Sr-, Mg-, Zn-, Mn-, Pb-, Cu-, Ag-Salz wurden als weiſse, teils amorphe, teils krystall. Ndd. erhalten. Alle diese Salze sind in verd. SS. ll. — *Saure Allylphosphate* wurden durch Sättigen der Säurelsg. bis zur Neutralisation gegen Methylorange u. Abdampfen im Vakuum erhalten. Dargestellt wurden das K-, Na-, NH_4-, Ba-Salz. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 69—71. [1/7.*] Lab. der Fakultät der Wissenschaften in Rennes.) HESSE.

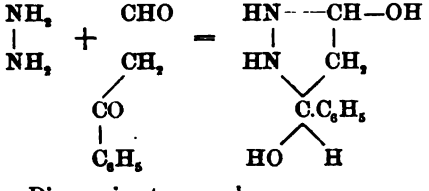
R. v. Rothenburg, *Synthetische Versuche in der Pyrazolreihe.* Gegenüber der von KNORR aufgestellten neuen Pyrazolformel (**94**. II. 422) hält Vf. an der alten Formel mit einer Imidogruppe fest. — I. Pyrazolderivate. (*3,5-Diamidopyrazol* (Formel I.), aus Hydrazinhydrat und Malonitril in alkoh. Lsg. dargestellt, dunkelbraunes Öl, bildet mit $FeCl_3$ einen blauvioletten, swl. Farbstoff. Pikrat, rote Blättchen, bei 230—250° zers. — (*3,5*)-*Dibenzoldiamidopyrazol*, zers. bei 170°. — *Pyrazol-(5)-carbonsäure*, durch Oxydation von 5-Methylpyrazol mit $KMnO_4$ dargestellt, ll. in W., wl. in konz. HCl, F. 215—216° (zers.). — *Pyrazol-(3,5)-dicarbonsäure*, unl. in

W., enthält ein Mol. H_2O, zers. bei 290°. — Pyrazol-(3,5)-dicarbonsäuredimethylester, kleine Blättchen, F. 151°. — *Pyrazol-(3,4,5)-tricarbonsäure*, 2 Mol. Krystallwasser, bei 230° zers. — K-Salz, charakteristisch, weiche, verfilzte Nadeln. — *(5)-Methylpyrazol-(3)-carbonsäure*, durch Oxydation von Dimethylpyrazol mit zur Oxydation von einer CH_3-Gruppe nötigen Menge $KMnO_4$ in derben Krystallen, F. 236—238°, erhalten. — *(3,5)-Dimethylpyrazol* (**94**. I. 1024). — Pikrat, gelbe Nadeln, F. 166 bis 167°. — *(3,4,5)-Trimethylpyrazol* (II.), Tafeln, F. 138°, aus Methylaceton und Hydrazinhydrat gewonnen. Pikrat, gelbe Nadeln, F. 239—241°. — *(3)-Phenylpyrazol* (III). Durch Einw. von Benzoylaldehyd auf Hydrazinhydrat entsteht ein Gemisch von (3)- und (5)-Phenylpyrazol. Durch fraktionierte Krystallisation aus Essigäther erhält man erst das (3)-Derivat, F. 228°. (5)-Phenylpyrazol ist leichter l., Nadeln, F. 78—80°. Das früher beschriebene Chloroplatinat nur wahrscheinlich ein Gemenge beider Isomeren.

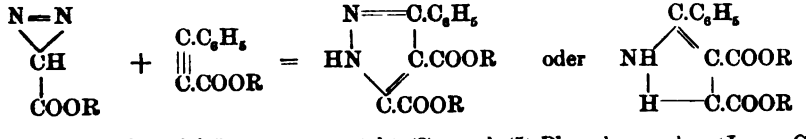


II. Pyrazolinderivate. *(5)-Methylpyrazolin* (IV.) entsteht beim Mischen von alkoh. Lgg. von Crotonaldehyd und Hydrazinhydrat, Verdünnen mit W. und Versetzen mit KOH, als pilzartig riechendes Öl, K. 160° (zers.), bildet mit Diazobenzol rotviolette Azoverb., mit Benzaldehyd gelbrotes Benzalderivat. — *(5)-Phenylpyrazolin*, beim Erhitzen von Zimmtaldehyd mit überschüss. Hydrazinhydrat auf 120° (Rohr), geht beim Erwärmen mit konz. HCl in ein *Bis-(5)-phenylpyrazolinchlorhydrat*, $(C_9H_{10}N_2)_2HCl + x\,aq.$, derbe Prismen, über, aus welcher durch Sodalsg. das Bis-(5)-phenylpyrazolin gefällt wird, in SS. mit orangeroter Farbe lösl. Chloroplatinat, $2[2(C_9H_{10}N_2)HCl].PtCl_4 + 7H_2O$, körnige, orangefarbene Krystalle, bei 80° zers.

III. *Die Konstitution der sauerstofffreien Pyrazolderivate. — Isomerie und Tautomerie. — Reaktionsverlauf und Bedingungen der Pyrazolbildung.* Vf. bespricht die für das Pyrazol aufgestellten Formen von Knorr und Buchner, Bamberger. — Pyrazole bilden sich allgemein bei der Einw. von Hydrazinhydrat und primären Hydrazinen auf β-Diketone, β-Oxymethylenketone, β-Cyanide von Ketonen und β-Dicyanide, sowie aus aliphatischen Diazokörpern und Halogenakrylsäureestern. — Bei der Rk. zwischen Hydrazinen und β-Diketonen entstehen offenbar aldehydammoniakartige Zwischenprodukte:



Die Rk. ist bei den Diazoessigestern analog:



mittels Phenylpropiolsäureester entsteht (3)- und (5)-Phenylpyrazol. (J. pr. Chem. **52**. 45—58. 4/7.) Hesse.

L. Claisen, *Erwiderung auf die Abhandlung von R. von Rothenburg*: *„Zur Konstitutionsfrage der n-Phenylpyrazolone“*. Gegenüber den Ausführungen von v. Rothenburg (S. 37) hält Vf. seine früher gemeinsam mit Haase ausgeführten Unterss. (**95**. I. 473) für richtig. (J. pr. Chem. **52**. 78—80. 4/7.) Hesse.

W. Vaubel, *Über die Wasserlöslichkeit einiger Substitutionsderivate des Benzols.* Es wurde versucht, festzustellen, inwieweit einzelne Substituenten bei Benzolderivaten fördernd oder hindernd auf die Wasserlöslichkeit einwirken. In einer Tabelle werden eine Reihe von derartigen Bestimmungen angegeben. Vf. schliefst aus seinen Resultaten, dafs die Methylgruppe, Nitrogruppe, Brom und Jod bei den substituierten Benzoëss. in der p-Stellung am meisten, in der o-Stellung am wenigsten die Wasserlöslichkeit vermindern. Bei den Amido- und Hydroxylderivaten wirkt die Nitrogruppe in der o-Stellung am meisten, in der m-Stellung am wenigsten auf die Löslichkeit ein. Von den Derivaten mit gleichen Substituenten haben m-Verbb. die gröfste, p-Verbb. die geringste Löslichkeit. — Die Löslichkeit des Anilins wird durch Einführung von Alkylgruppen vermindert. — Die von Carnelley und Thomsen aufgestellte Regel, „dafs für eine Gruppe isomerer, organischer Verbb. die Reihe der FF. auch die Reihe der Löslichkeiten, d. h. der leichtest schmelzbare Stoff auch am löslichsten sei“, entspricht nicht ganz den Thatsachen, es ergeben sich viele Ausnahmen. — Beim Vergleich der spezifischen Gewichte der Lsgg. ergiebt sich, dafs die Amidogruppe des Anilins einen gröfseren Raum bedarf, als die OH-Gruppe des Phenols. — Von den Dioxybenzolen bewirkt das o-Derivat die gröfste Kontraktion, die spezifischen Gewichte der übrigen Lsgg. sind nahezu gleich. (J. pr. Chem. **52**. 72—75. 4/7.) Hesse.

E. Grimaux, *Einwirkung von Chlorzink auf Resorcin.* In der Absicht, Resorcinäther darzustellen, liefs Vf. Chlorzink auf Resorcin einwirken. Die Rk. verläuft anders. Beim Erhitzen von Resorcin mit $ZnCl_2$ auf 135—145° entsteht neben unverändertem Resorcin (bis 50%) eine braune, harzige M., welche sich in Alkali mit grüner Fluoreszenz löst, und zwei farblose, kryst. Verbb., F. 225 und 261°. Zur Trennung der Verbb. wird die Reaktionsmasse mit dem gleichen Gewicht W. zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen filtriert. Die aus der Lsg. nach längerem Stehen sich ausscheidenden, mit Harz vermischten Krystalle werden durch mehrfache Umkrystallisation aus sd. W. unter Verwendung von Tierkohle gereinigt, man erhält so farblose Nadeln, F. 225°, welche in Alkali mit blauer Fluoreszenz l. sind. — Das in W. unl. Harz wird nach dem Trocknen mit Toluol zum Sieden erhitzt, die aus der Toluollsg. erhaltenen Krystalle durch Umkryst. aus 50%igem A. gereinigt. Man erhält so derbe Krystalle. — Die in W. und Bzl. unl. Anteile stellen das Hauptprod. der Rk. dar, ein braunrotes Pulver, welches in Alkali mit intensiv grüner Fluoreszenz sich löst. Dasselbe scheint identisch zu sein mit dem von Barth u. Weidel durch Einw. von HCl auf Resorcin gewonnene Produkt.

Verbindung mit dem F. 225°, farblose Nadeln, l. in Aceton, A., wl. in Ä., l. in 100 Tln. sd. W., letztere Lsg. bildet mit Bromwasser einen Nd., aus A. mit F. 194° erhalten. Diese Verb. wird durch ihre Eigenschaften als *Umbelliferon* oder Metoxycumarin, $C_9H_6O_3$, bezeichnet. — *Verbindung vom F. 261°*, farblose Nadeln, unl. in W., l. in Aceton, A. und Ä., l. in Alkali ohne Fluoreszenz. Die Analyse ergab die Formel $C_{24}H_{18}O_6$; die Verb. ist also durch Verb. von 4 Mol. Resorcin unter Austritt von 3 Mol. H_2O entstanden, in welcher man die Ggw. der Gruppe $C_6H_4<\overset{C_6}{C_6}$ in m-Stellung annehmen kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 88—91. [8/7.*].) Hesse.

George Young, *Einwirkung von Benzaldehyd auf Phenylsemicarbazid.* Dampft man eine alkoh. Lsg. von Benzaldehyd und Phenylsemicarbazid zur Trockne, so erfolgt die Umsetzung:

$$C_7H_9N_3O + C_7H_6O + O = C_{14}H_{11}N_3O + 2H_2O.$$

Die Ausbeute wird in Ggw. eines Oxydationsmittels, z. B. von Eisenchlorid, sehr verbessert. Das Prod. hat schwach basische und deutlich saure Eigenschaften u. ist ein *Diphenyloxytriazol* von folgender Formel: $\begin{matrix} C_6H_5.N—NH \\ | \quad\quad > CO \\ C_6H_5.C—N \end{matrix}$. Es wurden das Silbersalz, $C_{14}H_{10}N_3OAg + H_2O$, und das vom W. zers. Chlorhydrat, $C_{14}H_{11}N_3O.HCl + 2H_2O$, dargestellt. Das durch Einw. von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bereitete Acetylderivat, $C_{14}H_{10}N_3O(C_2H_3O)$, schm. bei 133°. Durch Behandlung des Silbersalzes mit Äthyljodid oder des freien Triazols mit Kalilauge, Äthyljodid u. A. bei 100° wurde der bei 92° schm. Äthyläther, $C_{14}H_{10}N_3O.C_2H_5$, dargestellt. Durch sechsstündige Erhitzung des Diphenyloxytriazols mit Phosphorpentasulfid auf 230 bis 250° wurde dasselbe zu Diphenyltriazol von der Formel: $\begin{matrix} C_6H_5.N \cdot N \\ | \quad\quad > CH \\ C_6H_5.C : N \end{matrix}$ reduziert. Dessen Chlorhydrat, $C_{14}H_{11}N_3HCl + 2H_2O$, und das Platindoppelsalz, $(C_{14}H_{11}N_3HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$, werden durch W. zers. Letzteres verliert bei Erhitzung auf 180° außer dem Krystallwasser vier Moleküle HCl. (Chem. News **71**. 314. 28/6.; London Chem. Soc. [6/6.*].) BODLÄNDER.

A. Haller und **A. Guyot**, *Über das Diphenylanthron*. Unter den Einwirkungsprodd. von o-Phtalyldichlorid auf Bzl. in Ggw. von Al_2Cl_6 wurde von Vff. neben Diphenylnaphtalid eine durch alkoh. KOH nicht verseifbare Verb. $C_{26}H_{18}O$ aufgefunden. Bei der geringen Ausbeute kann man vermuten, daſs dieser Körper sein Entstehen der Ggw. von Phtalyltetrachlorid im Phtalyldichlorid verdankt. Dieses Tetrachlorid existiert in zwei Formen, F. 88°, F. 48°, von denen man annimmt, daſs eine Form die asymmetrische Formel I., die andere die asymmetrische Formel II. habe.

I. $C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2\\CCl_2\end{matrix}>O$ II. $C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2\\COCl\end{matrix}$

Aus den folgenden Verss. schlieſsen Vff., daſs die asymmetrische Formel der Verb. mit F. 88° zukomme. — 1 Tl. Tetrachlorid wird mit 4 Tln. Bzl. auf 40° erhitzt und allmählich 3½ Tle. wasserfreies Al_2Cl_6 zugesetzt, Lsg. nach einstündigem Erhitzen mit W. verdünnt, die Benzollsg. verdampft. Der schwarze Verdampfungsrückstand wird in Eg. gelöst und mit Tierkohle gekocht. Nach mehrfachem Umkrystallisieren erhält man in 40% der theoretischen Ausbeute eine weiſse, kryst. Verb., welche mit dem obigen Produkt identisch ist. — Bei Anwendung anderer Mengenverhältnisse entstehen andere Verbb., wie Phenyloxanthranol u. Anthrachinon. Alle diese Prodd. entstehen nach folgenden Gleichungen:

1. $C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2\\COCl\end{matrix} + 2C_6H_6 = C_6H_4<\begin{matrix}Cl\ \ C_6H_5\\ \diagdown\ \ \diagup\\ C\\ \|\\ CO\end{matrix}>C_6H_4 + 3HCl.$

$C_6H_4<\begin{matrix}Cl\ \ C_6H_5\\ \diagdown\ \ \diagup\\ C\\ \|\\ CO\end{matrix}>C_6H_4 + H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}OH\ \ C_6H_5\\ \diagdown\ \ \diagup\\ C\\ \|\\ CO\end{matrix}>C_6H_4 + HCl.$

Phenyloxanthranol.

2. $C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2\\COCl\end{matrix} + C_6H_6 = C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2\\CO\end{matrix}>C_6H_4 + 2HCl.$

$C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2\\CO\end{matrix}>C_6H_4 + H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4 + 2HCl.$

Anthrachinon.

3. $C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2\\COCl\end{matrix} + 3C_6H_6 = C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)_2\\CO\end{matrix}>C_6H_4 + 4HCl.$

Diphenylanthron.

Ohne Annahme molekularer Umwandlungen läfst sich die Bildung dieser Verbb. nur unter Annahme der asymmetrischen Formel des Phtalyltetrachlorids erklären. — Die Formel des Diphenylanthrons folgt aus der Bildung desselben aus Phenyloxanthranol (nach Verss. von BAEYER). — Eine andere Bildungsweise der Verb. $C_{26}H_{18}O$ besteht darin, daſs man eine Benzollsg. des Chlorids des Phenyloxanthranols, welches durch Einw. von PCl_5 auf Diphenylphtalid in weifsen Prismen, F. 146°, gewonnen wird, mit Al_2Cl_6 kocht. Die Verb. entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}Cl\ C_6H_5\\C\\CO\end{matrix}>C_6H_4 + C_6H_6 = C_6H_4<\begin{matrix}C_6H_5\ C_6H_5\\C\\CO\end{matrix}>C_6H_4 + HCl.$$

Eine vierte Darstellungsweise besteht in der Behandlung einer Lsg. von Dichloranthrachinon in Bzl. mit Al_2Cl_6:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2\\CO\end{matrix}>C_6H_4 + 2C_6H_6 = C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)_2\\CO\end{matrix}>C_6H_4.$$

Das Diphenylanthron krystallisiert aus sd. Eg. in farblosen, glänzenden Nadeln; F. 192°, unl. in W., swl. in A., Ä., Lg., l. in sd. Bzl. und Eg. Molekulargewicht: 320—335 (berechnet: 346). Das Diphenylanthron bildet weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin eine Verb. — Das Tetrachlorid mit F. 48° soll einer gleichen Untersuchung unterworfen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 102 bis 106. [8/7.*].) HESSE.

R. Kobert, *Dulcin im Vergleich zum Saccharin.* Das Präparat, welches auch Sucrol genannt wird, ist 200—250 mal süfser als Zucker und zeichnet sich vor dem Saccharin durch seinen reineren Geschmack aus. Es wird von der Firma RIEDEL nach verschiedenen Patenten dargestellt und bildet ein weifses, in 50 Tl. sd. W. u. 25 Tln. k. 90%igen A. lösliches Pulver, F. 173—174°. Seiner Struktur nach ist das Dulcin p-Phenetolcarbamid. Es hat keine schädliche Einw. auf den Organismus. (Berichte der Naturw. Gesellsch. d. Univ. Dorpat. **10**. 1894.; Pharm. Z. f. Rufsland **34**. 405—7. 25/6.) V. SODEN.

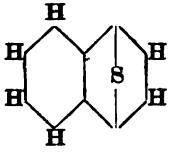
A. Haller, *Oxydationsprodukte des Benzyliden- und Benzylcamphers. Nitrosate oder Nitronitrite des Benzylidencamphers.* Es wurde versucht, ob aus diesen Verbb., welche einen Benzolkern enthalten, Nitroprodd. aromatischer Alkylcampher darzustellen sind, und ob durch Oxydation dieser Verbb. Oxydationsprodd. zu erhalten sind, welche den Campherring und den aromatischen Kern enthalten. — *Einwirkung von Salpetersäure auf Benzylidencampher.* Beim Erhitzen einer Lsg. des Benzylidencamphers in Eg. mit rauchender HNO_3 entsteht eine kryst. Verb. $C_{17}H_{18}N_2O_5$, weifse Blättchen, F. 183°, wenig l. in A., l. in kochendem Bzl. Vf. vergleicht diese Verbindung mit den von GUTHRIE aus dem Amylen und aus dem Benzylidenphtalid erhaltenen Prodd., sowie mit den von WALLACH eingehend untersuchten Nitrosaten und Nitrositen der Terpene. Der erhaltenen Verb. wird die vorläufige Formel $C_8H_{14}<\begin{matrix}C—N_2O_4.CH.C_6H_5\\CO\end{matrix}$ erteilt. Dieselbe Verb. entsteht, wenn ein Gemisch von

Benzylidencampher, welcher in Eg. gel. ist, mit Amylnitrit und rauchender HNO_3 auf dem Wasserbad erwärmt wird. — Bei mehrtägigem Erhitzen von Benzylidencampher mit konz. HNO_3 entsteht ein Gemisch von Camphers. und p-Nitrobenzoës., F. 236–238°. Durch Erhitzen mit Acetylchlorid kann dieses Gemenge getrennt werden. Die Camphers. wird dadurch in das in Soda unl. Anhydrid verwandelt, während das p-Nitrobenzoësäureanhydrid durch W. und alk. Lagg. zersetzt wird. — *Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Benzylidencampher.* Um das Glykol, $C_8H_{14}<\begin{matrix}C.OH.CHOH.C_6H_5\\CO\end{matrix}$, darzustellen, wurde Benzylidencampher in der Kälte mit $KMnO_4$ behandelt. Es entstand nur Benzoës. und Camphers. Der gleiche Versuch in der Wärme hatte ein gleiches Resultat.

Einwirkung von Salpetersäure auf Benzylcampher. Durch Einw. von rauchender HNO_3 auf eine Lsg. des Benzylcamphers in Eg. wurden nicht Nitroprodukte erhalten, neben SS. entstand nur eine braune, nicht krystallisierbare M. — Bei der Einw. in der Wärme ohne Lösungsmittel entstand wesentlich, wie bei dem Benzylidencampher, p-Nitrobenzoës. und Camphers. und in geringer Menge nur ein in Alkali mit gelber Farbe lösl. Prod. — *Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Benzylcampher.* Es entstand auch hier nur ein Gemisch von Camphers. und Benzoës. — Bei der Einw. oxydierender Mittel auf Benzyliden- und Benzylcampher tritt also eine Abspaltung des aromatischen Restes ein, u. die Spaltungsprodd. werden oxydiert, als wenn sie im freien Zustand der Einw. oxydierender Mittel unterworfen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 35—38. [1/7.*].) HESSE.

L. Balbiano, *Über die Oxydationsprodukte der Camphersäure.* Durch Oxydation der Camphers. mit Permanganat entsteht eine S. $C_8H_{12}O_5$, welche mit HJ zwei neue SS., $C_8H_{14}O_4$ u. $C_9H_{12}O_4$ liefert (**94**. II. 691). *S.* $C_8H_{14}O_4$ giebt mit Chrommischung oxydiert *asym. Dimethylbernsteins.* und scheint demnach *αββ-Trimethylglutars.* zu sein, wofür auch die leichte Bildung der Anhydride beim Erhitzen mit Acetylchlorid spricht. — Die S. $C_9H_{12}O_4$ ist eine *Laktons.*, welche beim Kochen mit überschüssigem KOH die entsprechende *Oxys.* und beim Erhitzen mit H_2SO_4 unter CO_2-Abspaltung das zugehörige *Lakton* liefert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1506—8. 15/7. [21/6.] Rom. Pharm.-chem. Univ.-Inst.) v. SODEN.

A. Herzfelder, *Einwirkung von Schwefel auf α-Nitronaphtalin.* Erhitzt man α-Nitronaphtalin mit 25% Schwefel auf 27°, so findet eine heftige Rk. statt, bei welcher SO_2 entwickelt wird, und eine schwarze feste M. zurückbleibt. Aus dieser wurde eine amorphe grüne Substanz der Formel $C_{10}H_6S$ u. von den entsprechenden Molekulargewicht isoliert. Der Stoff l. sich in denselben Lösungsmitteln wie Schwefel und schmilzt unter Zers. bei 155°. Er besitzt nicht die Eigenschaften eines Merkaptans und giebt bei Behandlung mit Brom *αα'*-Dibromnaphtalin. Die Konstitution des als *αα'-Thionaphtalin* bezeichneten Stoffes wird wahrscheinlich durch die nebenstehende Formel ausgedrückt. Es wurden die Prodd. der Bromierung, Nitrierung u. Sulfonierung untersucht. (Chem. News **71**. 315. 28/6.; London Chem. Soc. [6/6.*].) BODLÄNDER.



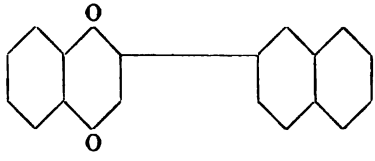
F. D. Chattaway, *β-β-Dinaphtyl und dessen Chinone.* *β-β*-Dinaphtyl entsteht bei der Einw. von Natrium auf die sd. Lsg. von *β*-Chlornaphtalin in Xylol in Ggw. einer geringen Menge Essigäther oder bei der Einwirkung von Zinkstaub auf eine alkoh. Lsg. von Diazonaphtalinsulfat. Es krystallisiert aus Bzl. und Xylol in großen, farblosen Tafeln von bläulicher Fluoreszenz und ist in sd. Bzl., Xylol und Eg. ll.,

in A wl. Es sublimiert leicht, ohne mit Wasserdampf überzugehen, hat F 18[illegible] K_{758}. 452° und übt die der Formel entsprechende Gefrierpunktserniedrigung in [illegible] aus. Durch Oxydation der Eg.-Lsg. durch Chroms. erhält man je nach den [illegible] dingungen zwei verschiedene Chinone. Oxydiert man schnell in sd. Lsg., so entst[illegible] in fast theoretischer Ausbeute ein Chinon der Formel $C_{20}H_{12}O_2$. Dasselbe bi[illegible] kleine, in Rosetten angeordnete Krystalle von orangegelber Farbe und F 117° [illegible] ist in A., Essigäther, Eg. und Bzl. ll. Es l. sich in k. konz. H_2SO_4 mit charak[illegible] ristischer, indigoblauer Farbe und wird durch Reduktion in ein farbloses Hydrochi[illegible] übergeführt. Wahrscheinlich ist es ein dem α-Naphtochinon (1:4) analoges p-Chi[illegible] der Konstitution $C_{10}H_5O.C_{10}H_7O$ (1:2:4). Bei Erhitzung mit Ätzkali findet die Rk. st[illegible]

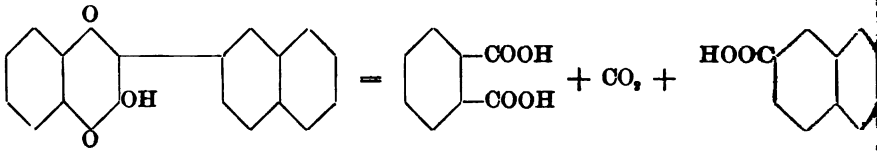
$$C_{20}H_{12}O_2 + KOH = C_{20}H_{11}(OH)_2OK,$$

und wenn die Einw. in Ggw. von Luft erfolgt, so werden die beiden Hyxdroylgrupp[illegible] oxydiert, wobei die Kaliumverb. $C_{20}H_{11}O_2$ (OK) eines Hydroxychinon entsteht, a[illegible] welchem dieses durch S. abgeschieden wird. Es ist ein hellrotes, krystallinisch[illegible] Pulver, F. 186—187°, ll. in A., Bzl., Eg. und Essigäther und giebt bei Oxydati[illegible] mit Kaliumpermanganat in alk. Lsg. Phtals., CO_2 u. β-Naphtoës. Danach scheint es, daſs das Chinon die Formel I eines β-Naphtylnaphtochinons besitzt, u. daſs d[illegible] Hydrochinon der Formel II bei der Oxydation die folgende Veränderung erleidet:

I.



II.



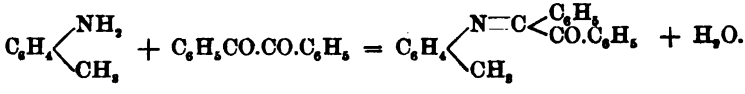
Das zweite Chinon, $C_{20}H_{10}O_4$ entsteht in geringer Menge, wenn man einen b[illegible] trächtlichen Überschuſs von Chroms. langsam auf das Dinaphtyl einwirken lä[illegible] Durch seine geringe Löslichkeit in A. läſst es sich leicht von β-Naphtylnaphtachin[illegible] trennen, von dem es stets begleitet ist, und durch dessen Oxydation es zu entstehe[illegible] scheint. Das Chinon $C_{20}H_{10}O_4$ ist ein hellbraunes, erdiges Pulver ohne deutlich[illegible] Krystallform und ist in sd. Eg. und Bzl. zl., in h. A. wl., hat F 216° und l. sic[illegible] in k. konz. H_2SO_4 mit tiefer Orangefarbe. Es reagiert ähnlich wie das β-Naphty[illegible] naphtochinon mit Kalilauge unter Bildung der Verb. $C_{20}H_8(OH)_4(OK)_2$, welche [illegible] Ggw. von Luft oxydiert wird und auf Zusatz von SS. in eine Verb. der Form[illegible] $C_{20}H_8O_4(OH)_2$ übergeht. Dieser Körper ist ein dunkelrotes, fast schwarzes Pulv[illegible] von rotem Strich und F. 215° und ist in Eg, Essigäther und A. ll. In alk. L[illegible] durch Permanganat oxydiert, giebt der Körper nur Phtals. und CO_2, wodurch [illegible] wahrscheinlich wird, daſs das Chinon *β-β-Di-α-naphtochinon* ist, $C_{10}H_5O_2.C_{10}H_5O_2$ 1:2:4:1:2:4). (Chem. News. **71**. 213—14. 28/6.; London Chem. Soc. [6/6.] [illegible]

BODLÄNDER.

Ch. Zürcher, *Notiz über Oxydation des Anthrachinons.* Anthrachinon in 6[illegible] oder 66° H_2SO_4 mit wenig überschwefelsaurem Ammon gelinde erhitzt, wird zu Mono[illegible]

oxyanthrachinon, mit gröfserer Menge Persulfat stärker erhitzt zu Alizarin. (Bull. Soc. ind. Mulhouse **65**. 170. Juni. [24/4.*].) SCHMITZ-DUMONT.

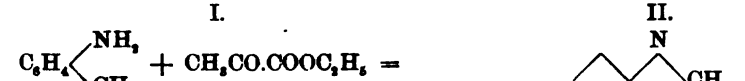
Victor Kulisch, *Zur Kenntnis der Kondensationsvorgänge zwischen o-Toluidin und α-Diketonen, sowie α-Ketonsäureestern.* In Fortsetzung der früher beschriebenen Darst. von Chinolin (**94**. II. 289) versuchte Vf., substituierte Chinolinderivate unter Anwendung von α-Diketonen und α-Ketonsäureestern zu gewinnen. — I. *Darstellung des Benzoylbenzilidentoluidins.* 6 g Benzil werden mit 4 g o-Toluidin zum Sd. erhitzt, dann so viel A. zugefügt, um Benzil in Lsg. zu halten. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur werden wenige Tropfen wss. KOH (1 : 10) sehr vorsichtig hinzugegeben. Ein Überschufs mufs vermieden werden, da sonst das Benzil gespalten wird. Nach zwei Tagen scheiden sich tafelförmige Krystalle aus. Ausbeute quantitativ. Das *Benzoylbenzilidentoluidin* hatte sich nach folgender Gleichung gebildet:



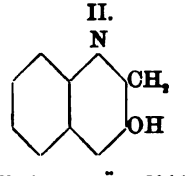
Es gelang nicht, durch nochmalige Wasserabspaltung diese Verbindung zur Ringschliefsung zu bringen und Diphenylchinolin darzustellen. Die Verb., F. 103—104°, krystallisiert aus Ä. in rhombischen Krystallen, a : b : c = 0,456 44 : 1 : 0,633 58, ll. in Bzl. und Chlf., unl. in k. u. h. W., in konz. H_2SO_4 l. mit dunkelgrüner Färbung. — Oxim, $C_{21}H_{18}N_2O$, weifse Nadeln, F. 178—180°, zll. in A.

II. *Darstellung des o-Oxychinaldins.* Eine Lsg. von 21 g o-Toluidin in 20 ccm absol. A. wird allmählich in eine Lösung von 22 g Brenztraubensäureäthylester eingetragen und dann gekocht. Zur sd. Lsg. wird eine alkoh. Lsg. von 20 g Chlorzink gegeben und 8 Stdn. gekocht. Nach dem Abdestillieren des A. wird der Rückstand in HCl-haltigem W. gel., mit KOH versetzt und mit Ä. extrahiert, Verdampfungsrückstand aus A. umkrystallisiert. Nach der Gleichung I. hatte sich *o-Oxychinaldin*,

I.



II.



weifse Nadeln, F. 203—205°, von der Formel II., gebildet, ll. in A., Ä., Chlf., swl. in W. — Pt-Salz, $(C_{10}H_9NO)_2H_2PtCl_6$, orangerote Nadeln, F. 225—228° (zers.). — Sulfat, weifse Nadeln, F. 86—87°, wl. in k. W. — Pikrat, gelbe Nadeln, F. 95 bis 96°, wl. in W. (Monatshefte f. Chemie **16**. 351—57. 16/7. [9/5.*].) HESSE.

P. C. Plugge, *Über die Identität von Baptitoxin und Cytisin.* Nach den Unterss. von v. SCHRÖDER enthält die Wurzel von Baptisia tinctoria, einer in Nordamerika wachsenden Leguminosenart, ein giftiges Alkaloid, das Baptitoxin. Vf. weist nach, dafs dasselbe identisch mit dem *Cytisin* (Sophorin) ist. Das Alkaloid wurde in reichlicher Menge auch in den Samen der Pflanze, sowie in den Samen von Baptisia australis zu 2,85% aufgefunden, ebenso in den verschiedenen Medikamenten (fluid Extrakt of wild Indigo — Konzentration-Baptisin) v. B. tinct. (Arch. der Pharm. **233**. 294—99. 30/6. [25/5.] Gröningen. Pharm. Univ.-Labor.) v. SODEN.

H. Kiliani, *Über Digitalinum pur. pulv. germanic. und über die Darstellung von Digitalinum verum.* Das aus den Samen von Digitalis purp. dargestellte rohe sog. Digitalinum pur. pulv. besteht hauptsächlich aus dem unwirksamen Glykosid *Digitonin*, neben wenig wirksamem Digitalin. Das von SCHMIEDEBERG ausgearbeitete

Trennungsverf. der beiden Glykoside durch A. und Ä. ist nicht sehr geeignet, hat Vf. eine bessere und exaktere Methode aufgefunden. Als Ausgangsmat diente Digitalin. pur. pulv. Merk. Dieses Roh-Digitalin wurde in der 4fachen M 85% A. gel.; nach mehrtägigem Stehen hatten sich 43—45% der Gesamtmat in Form von schön krystallisierendem Digitonin abgeschieden. Die Mutterl wurde im Vakuum eingetrocknet, der Rückstand in 3 Tln. w. 85%igen A. gel., u Lsg. mit $^1/_8$ ihres Gewichtes Chlf. versetzt, worauf noch weitere Mengen Digit auskrystallisierten. Der aus der Mutterlauge dieser zweiten Krystallisation gewon völlig trockene Verdunstungsrückstand wurde nun in 6 Gew.-Teilen sd. absolutes gel. Nach dem Erkalten hatte sich ein dunkler Nd. (I) im reichlichen Maße Boden des Gefäßes fest abgesetzt, von dem die bedeutend heller gewordene L klar abgegossen werden konnte. Aus letzterer schied sich, nach Versetzen 4 Gew.-Proz. W. und dann mit gleichem Gewicht Ä. (D. 0,72), ein weiterer Nd. (innerhalb 12—24 Stunden fest am Glase ab. Die hiervon abgegossene alkoh Lsg. gab einen Verdunstungsrückstand (III) welcher hauptsächlich das wirksame D talin enthielt u. in A. ll., in W. wl. war. Um das demselben aus reine Digit (Digitalin. verum) zu erhalten, wurde er mit der dreifachen Gewichtsmenge 20% A. angerührt, und die so erhaltene konz Lsg. unter Schutz vor Verdunstung 24 S stehen gelassen, wobei sich das Digitalin in Körnern abschied. Behufs Entfer geringer Mengen einer harzigen Substanz wurde die von Körnern erfüllte Misch mit Ä. ausgeschüttelt und der Ä. entfernt. Das körnige Digitalin wurde d abfiltriert und schließlich mit 10%igem A. u. darauf mit W. gewaschen und Vakuum getrocknet. Behufs vollständiger Reinigung wurde es noch aus 95% „umkrystallisiert". Der oben erwähnte Nd. II konnte durch Behandlung mit absoluten A. in Nd. I und Rückstand III zum Teil zerlegt werden; derselbe enth minimale Mengen einer krystallisierenden organ. Ca-K-Verb. und müßte eigentlich *Digitaleïn* SCHMIEDEBERG's enthalten, dessen Existenz jedoch nach diesen Unte sehr fraglich ist. Das Digitalin. verum hat nach den Versuchen von Prof. BOEH ungefähr den 20fachen toxischen Effekt wie Digital. pur. pulv. M. — Vf. hat d Darst. des Digitalin. verum für den Fabrikbetrieb noch vereinfacht: 1 Tl. Digitali pur. pulv. wird in 4 Gew.-Tln. 95%igem A. unter schwachem Erwärmen gel., die L nach dem Erkalten mit 5 Gew.-Tln. Ä. (0,72) versetzt und unter Schutz vor Ve dunstung 24 Stunden stehen gelassen. Die Lsg. wird dann abgegossen und in ein Probe deren Gehalt an Trockensubstanz = A bestimmt. Alsdann werden Ä. u. A. am besten im Vakuum, abdestilliert, bis der Rückstand nur noch 1,6 × A wiegt; ma vermischt mit 2.4 × A W., läßt 24 Stunden, vor Verdunstung geschützt, stehen sammelt das ausgeschiedene Digitalin auf einer Nutsche, ohne abzusaugen, wäsch aus und reinigt weiter wie oben unter Anwendung von Blutkohle. (Arch. der Pharm. **233**. 299—310. 30/6. [9/6.]). v. SODEN.

H. Kiliani, *Über β-Digitoxin*. Das reine Digitalinum verum (vgl. vorst. Ref.) bewirkt nicht immer die gleichen Heilerfolge wie Infusum Digitalis. Vf. hat auf Veranlassung von Prof. BÖHM, welcher die Vermutung aussprach, daß die Blätter von Digitalis purp. noch ein besonderes Herzgift enthalten müssen, dieselben einer erneuten Unters. unterzogen, welche zu überraschenden Ergebnissen führte. Die aus den Blättern gewonnenen Glykoside sind völlig verschieden von denen aus Samen. *Digitonin* und *Digitalin. verum* konnten in den Blättern nicht aufgefunden werden. Die Samenglykoside enthalten kein *Digitoxin*. Das aus den Blättern erhaltene Digitoxin ist entweder identisch oder nahe verwandt mit SCHMIEDEBERG's Digitoxin, weshalb Vf. für seine Verb. die Bezeichnung *β*, für die von SCHMIEDEBERG *α* vorläufig vorschlägt. Darst.: Die grob zerstoßenen Blätter wurden zweimal mit W., dem 5% A. zugesetzt war, extrahiert und die wss. Auszüge unter besonderen

Vorsichtsmaßregeln mit Ä. ausgeschüttelt. Aus letzterem wurden 0.15 ‰ rohes Digitoxin gewonnen. Die größte Menge des Glykosides befand sich jedoch noch in den mit W. extrahierten Blättern, welche infolgedessen rasch getrocknet und mit der dreifachen Menge 50%ig. A. 12 Stunden digeriert wurden. Der abgepreßte grüne Extrakt wurde unter Umrühren mit 0,4 kg (auf 1 kg Blätter) Liqu. plumb. subacet. gefällt und Nd. nach 2 Stunden abgesaugt. Das Filtrat wurde im SOXHLET'schen Vakuumapp. konzentriert und mehrere Male mit Ä. ausgeschüttelt, wobei die Schüttelflasche ganz gefüllt sein mußte, weil sich sonst leicht eine Emulsion bildete. Der äth. Auszug wurde dann mit W. ausgeschüttelt und verdampft, wobei das β-Digitoxin in grünlichen Krystallen auskrystallisierte (0,85‰). Durch Versetzen ihrer Lsg. in CH_3OH und Chlf. (gl. Vol.) mit Ä. wurden sie wasserfrei, durch Umkrystallisieren aus sd. 85%ig. A. wasserhaltig gewonnen. Die farblose Verb. hat die Formel $C_{28}H_{46}O_{10} + 5H_2O$, wasserfrei F. 240°, wasserhaltig tritt Erweichen bei 145—150° ein; mit H_2SO_4 entsteht eine weinrote Färbung; in konz. HCl löst sie sich mit gelber Farbe, welche allmählich in Grün übergeht. — Das β-Digitoxin spaltet sich, mit 8 Tle. 50%ig. A. und 2 Tle. konz. HCl (1,19) übergossen, nach 24stündigem Stehen leicht in *β-Digitoxigenin*, welches auf Wasserzusatz zum Reaktionsgemisch sich krystallinisch abscheidet, und einen eigenartigen Zucker, *Digitoxose*, welcher aus der mit W. verd. Mutterlauge des β-Digitoxigenins nach Ausschütteln mit Chlf. und Entfernen des HCl mittels Ag_2O, durch Verdunstung im Vakuum über H_2SO_4 als Sirup erhalten wird. Derselbe wird nach kräftigem Umrühren langsam krystallinisch und zers. sich beim längeren Stehen über H_2SO_4. Das β-Digitoxigenin bildet große Prismen aus A. und ist bei 220° noch fest; Zus. $C_{21}H_{32}O_4$. Die Digitoxose hat vielleicht die Zus. $C_6H_{12}O_4$, ist ll. in Aceton und krystallisiert aus W. in großen Prismen. (Arch. der Pharm. **233**. 311—20. 30/6. [9/6.].) v. SODEN.

Henry Moissan, *Über die Untersuchung einiger Muster „Opium zum Rauchen" (chandôo).* Es kamen 3 Proben zur Unters.:

Chandôo von:	H_2O Prozente	Extrakt, trocken. Prozente	Morphin Prozente	Asche Prozente	Glucose Prozente
Patna	27,2	72,80	8,97	1,77	—
Shanghai	22,71	77,29	6,20	8,01	22,50
Saïgon	32,12	67,88	7,30	2,79	1,20

(J. Pharm. Chim. [6.] **2**. 58—60. 15/7.) v. SODEN.

R. W. Tromp de Haas u. **B. Tollens**, 39. *Untersuchungen über Pektinstoffe.* Der Umstand, daß die Pektinstoffe den Flüssigkeiten, in welchen sie vorkommen, eine dickliche oder gallertartige Konsistenz verleihen, nähert dieselben den Pflanzenschleimen, von welchen sie sich jedoch dadurch unterscheiden, daß sie häufig säuerlich reagieren und mit Metallbasen Salze bilden, während die Pflanzenschleime ganz neutrale Körper sind. Die bisherigen Untersuchungen von FREMY, SCHEIBLER, REICHARDT, R. W. BAUER, GIRAUD, HERZFELD, WEISBERG u. a. machten es wahrscheinlich, daß die Zus. und Eigenschaften der Pektinstoffe denjenigen der Pflanzenschleime, also der Kohlenhydrate wenigstens sehr nahe stehen. Vff. fanden das Verhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff in den Pektinstoffen nicht genau 1 : 8, aber doch annähernd, und zwar zwischen 1 : 7,3 bis 1 : 9.

Daher stehen die Pektinstoffe in ihrer Zus. den Kohlenhydraten wenigstens sehr nahe, und bestätigte sich der bei früheren Unterss. gefundene beträchtliche Mindergehalt an Wasserstoff nicht.

Die Hydrolyse der Pektine führte nach Vf. in allen Versuchen zu reduzierenden Fll. und Sirupen, und ließen sich hierbei keine krystallisierten Glykosen oder höchstens

Andeutungen davon erhalten. Meistens wurde 8 Stunden lang mit 4%ig. H_2SO_4 erhitzt, die Fl. von ausgeschiedenen Flocken abfiltriert, mit $BaCO_3$ neutralisiert und das Filtrat eingedampft. Zu Pentosen führten auf diese Weise das *Rhabarberpektin*, das *Apfelpektin*, (giebt wahrscheinlich Arabinose), das *Reineclaudenpektin*, das *Johannisbeerenpektin*, das *Steckrübenpektin*. Letzteres liefs auch durch sein Verhalten auf die Ggw. von *Galaktosen*-Gruppen und etwas *Cellulose* schliefsen. Die bei der Hydrolyse der Pektine ausgeschiedenen Flocken sind nicht immer reine Cellulose. Zur Gewinnung der zu den Unterss. nötigen Materialien wurden die weichen Früchte ausgepreſst und der geklärte Saft mit dem doppelten Vol. starken A. gefällt. Die unreifen Äpfel und die Rhabarberstengel wurden vor dem Pressen zerschnitten und mit W. gekocht. Die mit A. ausgewaschene Pektinsubstanz wurde mit Ä. digeriert, dann nach dem Trocknen zur Befreiung von Aschenbestandteilen wiederholt mit W. und HCl behandelt und mit A. gefällt. (LIEBIG's Ann. **286**. 278—92. 18/6. [5/4.] Göttingen. Agrik. chem. Univ. Lab.) WACHTER.

B. Tollens, 40. *Über die Konstitution der Pektinstoffe.* Wenn auch aus den Analysen und der Überführbarkeit der Pektine in Glykosen die Kohlenhydratnatur einiger Pectine gefolgert werden kann, so sind die Zahlen doch nicht genau genug. Ferner ist zu beachten, dafs die Pektinkörper wohl ein so hohes Molekulargewicht besitzen, dafs der Prozentgehalt und das Verhältnis H : O wenig verändert wird, wenn noch ein Atom Sauerstoff eintritt. Es scheint Vf. sehr wahrscheinlich, dafs sich in den Pektinstoffen ein solcher kleiner Überschufs von Sauerstoff findet. Die Pektinstoffe sind meistens deutlich sauer und binden Basen, so dafs man in ihnen eine oder mehrere (zuweilen anhydrisierte oder esterifizierte) Gruppen COOH vermuten kann. Ein Pektin von der Formel $C_{60}H_{100}O_{51}$ könnte demnach neun Gruppen $C_6H_{10}O_5$ und eine Gruppe $C_6H_{10}O_6$ (vielleicht Glykonsäure, $C_6H_{12}O_7—H_2O$) enthalten.

Das ursprüngliche Pektin der Pflanzen mag neutral sein, weil die Säure (Glykonsäure-)Gruppe als Lakton oder Ester vorhanden ist. Beim Behandeln mit Alkalien werden die Pektine unter Aufhebung dieser Anhydridbindung als *Pektinsäuren* gelöst; bei der Hydrolyse wird dann das Molekül unter Abspaltung von Glykosen (Hexosen und Pentosen) abgebaut, und neben diesen Glykosen entstehen Säuren, wie sie von O. SULLIVAN und SCHEIBLER erhalten wurden. Es sind demnach manche Pektinstoffe zwar den Pflanzenschleimen sehr nahestehend, aber doch als besondere Gruppe von den letzteren getrennt zu betrachten, nämlich als *Oxy-Pflanzenschleime*. (LIEBIG's Ann. **286**. 292—95. 18/6. [5/4.] Göttingen. Agrik.-chem. Univ. Lab.) WACHTER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Franz Lafar, *Studien über den Einfluſs organischer Säuren auf Eintritt und Verlauf der Alkoholgärung. I. Die Weinhefen und die Essigsäure.* Seit den Unterss. von DUMAS und seinen Nachfolgern, welche den Einfluſs der organischen SS. auf den Verlauf der alkoh. Gärung studierten, hat sich in der Mykologie, vornehmlich in der Gärungsphysiologie, manches geändert. Die Genannten nahmen stets Rücksicht auf die Zus. der zu vergärenden Fll., weniger auf die Art der Gärerreger. Seitdem CHR. HANSEN die Hefereinkulturen züchten gelehrt hat, ist eine Nachprüfung der DUMAS'schen Verss. mit Reinkulturen von Hefenarten erforderlich gewesen, und dieser Aufgabe hat sich Vf. unterzogen. Die Versuche wurden mit Weinhefenrassen angestellt, die bereits (**93**. I. 216; **95**. I. 70. 937) von WORTMANN in Hinsicht auf Morphologie, auf Gärkraft u. Bouquettbildung beschrieben wurden.

Zunächst wurde die natürliche Acidität von Weinmost durch verschiedene organ. SS. ersetzt, u. dieser dann mit gleichgroſsen Mengen Hefe angestellt. Zur Kontrolle

rde der gleiche Most in normalem und alkal. Zustande mit Hefe versetzt. Als kamen hier in Anwendung: Essigs., Bernsteins., Oxals., Äpfels., Citronens., Weins. Milchs. Durch regelmäfsig wiederholte Wägungen der entweichenden CO_2 wurde Verlauf der Gärung verfolgt und nach Beendigung derselben die erhaltenen ine chemisch und physiologisch untersucht. Die Resultate waren die folgenden: Menge der entbundenen CO_2 ordnet sich bei der aus dem Saargebiet stammen- Hefe „Scharzhofberg" so an, dafs die meiste CO_2 im normalen Most entwickelt rde, diesem folgte der Most mit Weins., dann mit Oxals., Citronens., Äpfels., nsteins., Essigs., alk. Most, milchs. Most. — Die Rheingauhefe „Geisenheimer Roten- g" entwickelt die meiste CO_2 in weinsaurem Most, und fast ebensoviel im nor- len. Die übrigen reihen sich an wie folgt: Oxals., Citronens., neutraler Most, fels., Bernsteins., Essigs., alk. Most, Milchs. Noch auffälliger zeigt sich das Ver- lten dieser beiden Heferassen gegenüber den SS. bezüglich der Art des Gärungs- laufes. Die höchste Gärkraft der Hefe Scharzhofberg stellte sich in der mit ins. versetzten Probe ein, die niedrigste in der essigsauren. Anders die Hefe isenheim, die zwar auch in der weinsauren Probe am gärkräftigsten sich erwies. schwächsten aber nicht in dem essigsauren, sondern normalen Moste. Beide fen zeigten sich also hinsichtlich der Gröfse der Beeinflussung ihrer Gärkraft rch Essigs. als sehr verschieden.

Die Analyse der bei diesen Verss. erhaltenen Weine zeigte, dafs sich die Hefe isenheim bezüglich Bildung von A. im allgemeinen etwas leistungsfähiger erwies. die Hefe Scharzhofberg. Jede der SS. übt einen ihr eigentümlichen Einfluſs ht nur auf den Verlauf der Gärung, sondern auch auf die Gestaltung der Um- tzungsgleichung aus; derselbe erstreckt sich auch auf das Glycerin. Die essigsauren roben hatten beiweitem die geringste Ausbeute an Glycerin geliefert. Diese S. hatte er ferner noch mäfsigend auf die Vermehrung der Aussaat eingewirkt, denn in den igsauren Proben war die Hefeernte am geringsten. Bemerkenswert ist dabei also, fs die Essigs. zwar in den Chemismus der Zellen derart eingegriffen hatte, dafs sie ren rein vegetatives Leben eingeschränkt hat, dafs sie aber nicht in gleich grofsem afse auch die Gärthätigkeit herabzusetzen vermochte.

Da diese Thatsache für verschiedene gärtechnische Fragen von grofser Wichtig- it ist, so wurde weiter die Feststellung jenes Höchstgehaltes an Essigs., bei dem ben noch Gärung eintritt, und jenes Minimalgehaltes, welcher die Thätigkeit der efezellen nicht mehr aufkommen läfst, ermittelt. Bei Verwendung des an Nähr- toffen reichen Geisenheimer Mostes vermochte Hefe Geisenheim bei Ggw. von 0,74% ssigs. in normalem u. von 1% Essigs. in vorher entsäuertem Moste noch zu gären. in Essigeäurezusatz von 0,27% hatte keine nennenswerte Beeinträchtigung der ärung im Gefolge; sie verlief ebenso schnell und mit gleicher Entw. von CO_2 wie einem von dieser S. freien Moste. Es gilt dies sowohl für den normalen, als für en vorher entsäuerten Most. Der normale Most wurde durch diesen Zusatz hin- ichtlich der Acidität (auf Weins. berechnet) auf fast 1% gebracht. Mit Rücksicht arauf kann man somit noch die weitere Folgerung ziehen, dafs eine durch Essigs. ewirkte, bis zu 1% gehende Erhöhung der Gesamtacidität eines normalen apfelsauren Weinmostes in Hinsicht auf die Gärung unschädlich ist. Bei höheren Graden von ssigs. wird entsprechend der Acidität der Verlauf verzögert. Konform mit diesen rgebnissen erfuhr auch die Höhe des Alkoholertrages erst bei mehr als 0,27% eine emerkenswerte Minderung; die Höchstmenge fand sich jedoch in der von dieser S. reien Probe normalen Mostes. Mit höher steigender Acidität sinkt die Ausbeute an A., jedoch nicht so rasch, als man meinen sollte. Viel schneller sinkt die Menge des lycerins, die in allen Proben mit nicht mehr als 0,27% Essigs. ziemlich gleich grofs befunden wurde. Schliefslich ist auch der Gehalt bis 0,27% Essigs. ohne bemerkens-

werten Einfluſs auf die Vermehrung der Aussaat; von da ab hat ein Ansteigen der Acidität ein beschleunigtes Fallen der Vermehrungsziffer zur Folge.

Eine dritte Versuchsreihe sollte nunmehr den Einfluſs der Essigs. auf eine gröſsere Anzahl von Heferassen verschiedener Provenienz (15 Rassen) feststellen; es dienten dazu deutsche, aus dem Rheingau, dem Moselgebiet, Ahrthal, Saarthal, der Rheinpfalz u. dem Elsaſs stammende Hefen, ferner eine italienische Weiſsweinhefe. Hierbei fand Vf. den Widerstand der verschiedenen Weinheferassen gegenüber dem gärungshemmenden Einfluſs der Essigsäure verschieden groſs. Alle 15 Rassen vermochten noch Gärung bei 0,78% Essigs. durchzuführen, bei 0,88% mit Ausnahme der Ungsteiner alle, und bei 1% nur drei (Scy, Bari, Rüdesheim). Damit sind alle jene Angaben widerlegt, denen zufolge ein Zusatz von 1% Essigs. das Aufkommen der Alkoholgärung zu verhindern vermag. Die Ausbeuten an A. laufen ungefähr den CO_2-Ausscheidungen parallel; sie fielen in den Proben mit dem Geringstgehalt an Essigs. stets höher aus als in jenen, welche mit 0,88 oder 1% versetzt waren. Bezüglich der Aussaatvermehrung zeigte sich in der Regel ein Gehalt von 0,88% Essigs. weniger zuträglich, als ein solcher von 0,78%. Das Verhältnis der Ernteausbeute war für jede der 11 Rassen, welche die reichlichere Vermehrung in den wenigst sauren Proben erlitten, annähernd das gleiche, und die Ernte der schwächst sauren Probe doppelt so groſs, als die der stärker sauren. Um so gröſsere Verschiedenheiten ergaben sich, wenn man die absoluten Erträge vergleicht. Die Grenzwerte wurden auf der einen Seite für Hefe Berncastel mit einer 106-fachen, für Hefe Pisport auf der anderen Seite mit einer nur 23-fachen Vermehrung unter gleichen Bedingungen gefunden. Es erweist sich also auch hinsichtlich der absoluten Zellenvermehrung das Verhalten der einzelnen Hefenrassen gegen die Essigs. als ungleich.

Berechnet man die „Gröſse der geleisteten chemischen Arbeit“ aus dem Verhältnis der erzeugten Menge A. und der Zahl der Hefenzellen der Ernte, so kommt man zu dem Schluſs, daſs die von der einzelnen Zelle geleistete Arbeit in 10 bis 12 Fällen gröſser bei Ggw. des höheren Säuregehaltes war; die einzelnen Rassen zeigen darin ganz bedeutende Unterschiede. Es ist zu erwarten, daſs die Verwendung anderer organischer SS., z. B. der Milchsäure, zu ähnlichen Ergebnissen führen wird, und daſs sich auch hier zeigen wird, „daſs die Entscheidung darüber, ob und wie die Gärung verläuft, nicht nur von der Gröſse des Säurezusatzes, sondern auch von der Art der Hefenrassen abhängig ist“. (Landw. Jahrbb. **24**. 445—74. Hohenheim. Pflanzenphysiol. Vers.-Stat. Geisenheim.) PROSKAUER.

Rullmann, *Chemisch-bakteriologische Untersuchung von Zwischendeckenfüllungen mit besonderer Berücksichtigung von Cladothrix odorifera.* Vf. untersuchte Fehlböden verschiedener Herkunft chemisch und bakteriologisch und fand dabei einen Zusammenhang zwischen dem Gehalt an Salpeters. und den ermittelten Bakterien, unter denen eine Cladothrix, die aus allen Nährböden, auch aus verd. Harn einen charakteristischen Erdgeruch zu entwickeln vermag und deshalb odorifera benannt wurde, hervorzuheben ist. Die Resultate lassen sich folgendermaſsen zusammenfassen. — 1. Wo Schimmelpilze im Überschuſs sind, findet keine oder nur geringe Bildung von Salpeters. statt. — 2. Die Bildung von Salpeters. kann längere Zeit vor sich gehen, ohne Bildung von salpetriger S. — 3. Cladothrix odorifera bewirkt kräftige Nitrifikation. — 4. Die Luft enthält schnell nitrifizierende Bakterien. — 5. Da, wo Schimmelpilze nicht überwuchern, sondern Spaltpilze in Mehrzahl sind, können Salpeters. und salpetrige S. nebeneinander bestehen. — 6. Die verd. Legg. der org. Stoffe beginnen zuerst mit der Nitritbildung, die Umbildung der kons. beansprucht längere Zeit. Die Unterss. des Erdgeruch gebenden Prinzips führten auf eine Ammoniak- oder Aminverb. Vf. fordert die Sterilisation des Füllmaterials. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **2**. 177—81. 25/6. München.) HAEFCKE.

Agrikulturchemie.

Louis Mangin, *Über die Lüftung des Bodens in den Promenaden und Anpflanzungen von Paris.* Durch Unters. des Gasgehaltes des Bodens, in welchen Ailanthus u. Ulmen gepflanzt waren, fand Vf., dafs gesunde Bäume, deren Knospen normalerweise aufgeblüht waren, sich in kohlensäurearmem Boden befanden, dafs dagegen der Boden solcher Bäume, deren Aufblühen verzögert war, stark CO_2-haltig war. Erklärung dieser Resultate soll erst nach weiteren Unterss. gegeben werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 1065—68. [13/5.*].) HESSE.

Cecil Massey, *Über die Zusammensetzung gewisser Böden von Südindien.* Es werden die vollständigen Analysen von vier Sorten Kulturland, auf dem Kaffee gepflanzt wird, mitgeteilt. (Chem. News **71**. 261—62. 31/5.) BODLÄNDER.

R. Burri, E. Herfeldt und **A. Stutzer**, *Bakteriologisch-chemische Forschungen über die Ursachen der Stickstoffverluste in faulenden organischen Stoffen, insbesondere im Stallmist und der Jauche.* Vff. prüften die gebräuchlichsten Konservierungsmittel des Mistes in bezug auf ihre Fähigkeit, Ammoniakverluste zu verhüten. In der einen von 2 Versuchsreihen diente eine vollständig vergorene, 3 Wochen alte Jauche, in der anderen eine 6 Tage alte Mischung gleicher Teile von frischem Kuhharn und guter Mistjauche als Impfmaterial. Die Nährfl. enthielt in allen Fällen 1% Pepton, 2% Harnstoff, 0,1% K_2PO_4, 0,10% NaCl, 0,05% $MgSO_4$ und wurde mit dem gleichen Volum W. und mit abgewogenen Mengen der einzelnen Zusätze (Gips, Superphosphatgips, Kainit, Präzipitat) versetzt. Freie P_2O_5 wurde verd. zugegeben. Die Versuche wurden in weiten Reagensgläsern bei + 30° C. ausgeführt. Versuch 1 mit alter Jauche verlief negativ, da die Ammoniakbakterien der Jauche offenbar schon vor Beginn desselben abgestorben waren. Versuch 2 ergab folgende Resultate: Gips ist unbrauchbar, verhindert selbst in sehr grofsen Mengen weder die Bindung des vorhandenen, noch die Erzeugung neuer Mengen von $(NH_4)_2CO_3$. Kainit verzögert die Ammoniakbildung erheblich, ist aber allein, in praktische zulässigen Mengen angewendet, kein absolut sicheres Mittel, Ammoniakverluste zu verhüten. Präzipitat (Dicalciumphosphat) vollständig unbrauchbar. Superphosphatgips und freie P_2O_5 wirken sehr energisch auf die Ammoniakbakterien. Freie P_2O_5 tötet in Mengen von 0,2% nach 7 × 24 Stunden, in Mengen von 0,3% schon nach 24 Stunden alle Sporen. (J. Landw. **43**. 1—11. 17/5. Bonn. Landw. Vers. Stat.) HAEFCKE.

G. Liebscher, *Untersuchungen über die Bestimmung des Düngerbedürfnisses der Ackerböden und Kulturpflanzen.* Nach Erörterung der bekannten Methoden der Felddüngungsversuche, in denen Vf. das beste Mittel erblickt zur Orientierung über die Bedürfnisse unserer Kulturpflanzen und die Eigentümlichkeiten des Bodens, beschreibt er eingehend seine Methode, die in dem 8-Parazellen-System gipfelt. Die Unterss. über das Düngerbedürfnis verschiedener Kulturpflanzen erstreckten sich auf Hafer, Gerste, Sommerweizen, Winterroggen, Erbse, Buschbohne, Kartoffel, Rüben. Die Unterss. über das Düngerbedürfnis verschiedener Bodenarten durch Düngungsversuche wurden in einer Reihe von Wirtschaften im Felde und im Göttinger Landwirtsch. Univ.-Institut in Vegetationsgefäfsen ausgeführt. Ihre Resultate erfahren in der Arbeit eine eingehende Beschreibung und Besprechung. Zum Schlufs wünscht Vf., dem LIEBIG'schen Gesetz vom Minimum ein Gesetz vom Optimum als notwendige Ergänzung an die Seite zu stellen, welches lautet: Die Pflanze kann den im Minimum vorhandenen Produktionsfaktor zu um so gröfserer Produktion benutzen, je mehr die anderen Produktionsfaktoren sich für sie im

Optimum befinden. (J. Landw. **43**. 49—216. 17/5. Göttingen. Landw. Instit. d. Universität.) HAEFCKE.

David Levat, *Gegenwärtiger Zustand der Produktion und des Verbrauches der Phosphate.* Vf. bespricht die Lage der Phosphatgewinnung, deren Preisverhältnisse, Beziehungen zur Landwirtschaft, Export und Import mit besonderer Beziehung auf Frankreich. Der Bedarf an Phosphors. steigert sich jährlich, ist aber gedeckt, besonders seit Entdeckung der neuen Lagerstätten von Phosphaten in Florida und Tunis. — 1. *Florida.* Über die Phosphatlager in Florida wurde schon 1884 von FRANCIS LE BARON berichtet, die Ausbeutung begann 1890. In Florida werden zwei Arten von natürlichen Phosphaten vorgefunden. — a. Felsphosphat (hard rock phosphate) mit einem Phosphorsäuregehalt von 36%. — b. Als Knollen (pebble) mit einem Phosphorsäuregehalt von 30%, welche teils in Flüssen, teils auf dem freien Lande gefunden werden. Im ersteren Falle bilden sie ganze Bänke u. werden mittels Baggerwerken gewonnen (river pebble), im zweiten Falle werden die Phosphatknollen durch einfaches Sieben erhalten (land pebble). Die Felsenphosphate bilden einen 300 km langen, parallel der Westküste der Halbinsel in einer Entfernung von 60—70 km vom Ufer sich erstreckenden Streifen. Der Export von Florida betrug in den Jahren 1892, 1893 und 1894 291 000, resp. 424 000 und 500 000 Tonnen.

2. *Tunis und Algier.* Dort befinden sich die Phosphate auf dem Grunde des Eocäns. Sie bestehen aus Kreidebänken mit einem Gehalt von 62—65% Tricalciumphosphat. Die von THOMAS entdeckten gehaltreichen Phosphate erstrecken sich in einer Länge von 60 km im Westen von Gafsa, ihre Entfernung vom Verschiffungsort (Sfax) ist ungefähr 250 km. Man hat seither besser zum Transport gelegene Phosphatlager in der Gegend von Tebessa aufgefunden. Die dort gefundenen Phosphate sind sehr gut, leicht zerreiblich, mit sehr geringem Al- und Fe-Gehalt. — Es werden vom Vf. noch Angaben über die Mengen der aus Thomasschlacke gewonnenen Phosphorsäure und über den Verbrauch derselben in Frankreich gemacht. Schliefslich werden einige über den Ersatz der durch die Ernten aus dem Boden gezogenen Phosphors. durch Dünger aufgestellten Ansichten, sowie einige Hypothesen über die Assimilation der natürlichen u. künstlichen Phosphate angegeben. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 602—16. [1/5.*].) HESSE.

Jules Joffre, *Bemerkungen über die Anwendung von Superphosphaten.* Zuckerrüben wurden, nachdem die Pflanzen eine gewisse Gröfse erlangt hatten, mit Superphosphat gedüngt und der Phosphorsäuregehalt der veraschten Pflanzen durch Fällen mit Ammoniummolybdat bestimmt. Am 3. Juli (Tag der Düngung) enthielten die Pflanzen 0,72‰ Phosphors., am 11. Juli 1,62‰, am 21. Juli 2,14‰. Der Gehalt hatte sich also regelmäfsig erhöht, ein Beweis, dafs die l. Verbb. der Superphosphate lange genug lösl. geblieben sind in der Ackererde, dafs eine Absorption durch die Pflanzen stattfinden konnte. Am 13. August enthielten die Pflanzen nur 1,09‰ Phosphors. Die Phosphate waren in der Erde unl. geworden, da nun die Pflanzen gröfser geworden waren, so verminderte sich naturgemäfs deren Gehalt an Phosphorsäure. — Vergleichende Düngungsversuche mit Knochenasche ergaben schlechtere Resultate. Die bessere Wirkung der Superphosphate rührt von der besseren Löslichkeit der Phosphors. derselben her. — Vf. ist der Meinung, dafs man anstatt des Phosphorsäuregehaltes besser den Phosphorgehalt der Pflanzen angeben soll, da in den von ihm untersuchten Pflanzen ein Teil des P sicher organisch gebunden war. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 698—703. [5/6.*].) HESSE.

F. Strohmer, H. Briem und **A. Stift**, *Weitere Untersuchungen über die Stoffbildung und den Nährstoffverbrauch der Zuckerrübe im zweiten Wachstumsjahre.* Vff. berichteten im Vorjahre (**94**. II. 170) über Versuche, die sie in einem Falle zu dem Schlufs kommen liefsen, dafs der Stoffverbrauch für die Leistung der Wachstums-

arbeit der im ersten Vegetationsstadium befindlichen Samenrübe gröfser sei als die Neuproduktion an organischer Substanz. Zur weiteren Erforschung dieser Erscheinung wurden neue Versuche mit 6 Rüben angestellt, die alle in zwei gleiche Hälften geteilt wurden, von denen die einen sofort analysiert und die anderen in Vegetationskästen mit 20% Donausand und 80% Torfmull eingesetzt wurden. Von letzteren wurden drei analysiert nach 6 Wochen, als deutliche Stengelbildung sichtbar war, und die Höhe der Triebe 20—25 cm betrug; die drei anderen nach weiteren 3 Wochen kurz vor der Blüte.

Die Versuche ergaben, dafs schon im ersten Stadium der Vegetation eine Produktion an organischer Substanz stattfindet, an der alle wichtigeren Pflanzenbestandteile teilnehmen. Die Neuproduktion des Proteïns kommt ausschliefslich den oberirdischen Teilen zu statten. Der gröfsere Teil des Proteïns der jungen grünen Pflanzenteile der Samenrübe entstammt aber der ausgesetzten Wurzel. In der jungen Samenrübe sind diese Verhältnisse also ihrer Hauptsache nach dieselben wie bei der aus Samen gezogenen Rübe. Auch die Aufnahme der anorganischen Teile, die fast durchweg durch die Wurzel den oberirdischen Teilen zugeführt werden, beginnt früh. Im zweiten Vegetationsstadium ist die gesamte Produktion, an der sich alle Pflanzenbestandteile beteiligen, eine bedeutend gesteigerte, und zwar werden N und Aschenbestandteile fast ausschliefslich von aufsen, also aus dem Boden aufgenommen. Die stickstofffreien Extraktivstoffe erfahren eine allmähliche Verminderung, welche mit einem allmählichen Anwachsen der Rohfaser parallel geht. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. **24**. 279—90. Wien. Chem.-techn. Vers. Stat. d. Centr.-Ver. f. Rüb. Zuck.-Ind.) HAEFCKE.

Untersuchung *von Futtermitteln.* Der Gehalt an Proteïn und Fett schwankt in nachstehend verzeichneten Futtermitteln, wie folgt:

	Proteïn. Prozente	Fett. Prozente
Fleischfuttermehl	68,81—75,88	7,37—19,63
Erdnufskuchen	42,63—50,13	6,55—10,25
Baumwollsaatkuchen	39,13—51,16	7,21—17,72
Sesamkuchen	30,07—32,13	14,98—24,83
Rapskuchen	29,50—35,25	6,30—19,61
Extrahierter Raps	35,06—35,94	4,37— 4,68
Leinkuchen	22,50—36,81	6,61—20,10
Extrahierter Lein	34,13	8,20
Leindotterkuchen	30,19—34,38	7,80—13,23
Hanfkuchen	27,31—34,00	6,18—14,01
Sonnenblumenkuchen	18,87—45,50	8,01—22,12
Palmkernkuchen	15,25—18,44	5,47— 9,93
Palmkernschrot, entölt	15,31—17,13	0,53— 3,33
Malzkeime	19,56—30,69	1,22— 2,36
Getrocknete Biertreber	19,06—26,44	6,51— 8,70
Getrocknete Getreideschlempe	17,63—19,94	6,19— 8,18
Getrocknete Maisschlempe (Mais 95%)	22,19—30,00	7,07—15,45
Reisfuttermehl	9,94—12,50	7,68—12,22

Unter den Rapskuchen enthielt ein grofser Teil indischen Raps. Mehrfach ausgeführte Best. des Senfölgehaltes liefsen diese Beimengung in den betr. Kuchen als verhältnismäfsig hoch erkennen; es entwickelten sich bis zu 0,5% Senföl, wenn indischer Raps mikroskopisch nachweisbar war. In sieben Fällen war das als „Rapskuchen" benannte Präparat ein aus Rufsland eingeführter Hederichkuchen ohne Rapsgehalt. (Ber. über d. Thät. der agrik.-chem. Vers.- und Kontrollstat. Breslau **1894**; Landwirt **1895**. 30/4.; Milch-Ztg. **24**. 352.) PROSKAUER.

Albert Einecke, *Über die Zusammensetzung verschiedener Sorten Beerenobst.* Vf. hat die Bearbeitung der folgenden beiden Fragen begonnen: 1. Bestehen Unterschiede in der chemischen Zus. der Stachel- und Johannisbeersorten, oder nicht? 2. Wenn dies der Fall, ist dann der Unterschied als eine besondere Eigenschaft der Sorte zu bezeichnen, oder ist er vielleicht nur zufällig durch günstige Kultur- und Düngungsverhältnisse, die Jahreswitterung etc. hervorgerufen? — Die mitgeteilte Analysentabelle liefert zunächst ein sicheres Zahlenmaterial durchaus rein gezüchteter, bestimmt charakterisierter Sorten. (Landw. Ver.-Stat. **46**. 21—22. Jena. agrikult.-chem. Labor. d. Univ.) HARTCKE.

G. Marpmann, *Die Verwertung der Milchabfälle in Molkereien zur Brotbäckerei. — Albuminatbrot.* Nach einem vom Vf. zur Verwertung der Molkereiabfälle angemeldeten Patente erhält man bei der Milchzuckerraffination ein lockeres, mit Mehl leicht mischbares Abfallprod., das aus Albuminaten und Albumin besteht. Dieses Prod. besitzt eine ähnliche Zus., wie der gewöhnliche Ziger, von dem es sich jedoch durch seine physikalischen Eigenschaften unterscheidet. Backwaren, welche mit dem Präparat hergestellt waren, ergaben bei der Analyse folgende Mittelwerte:

Eiweifssubstanzen	17—18%
Wasser	38—42 „
Kohlehydrate	37—43 „
Salz, Cellulose, Fette	2—3 „

Der Bedarf eines arbeitenden Menschen an N, Kohlehydraten und Fett kann durch ca. 1 kg eines Albuminatbrotes pro Tag gedeckt werden, dem ca. 100 g Fett zugegeben sind. (Milch-Ztg. **24**. 301—2. Leipzig.) PROSKAUER.

H. Weigmann, *Fütterungsversuch mit Melassetorffutter bei Milchkühen.* Die Zus. des Melassetorffutters, wie sie von CREYDT in Magdeburg (I.) (auf Veranlassung der Fabrik SEHNDE ausgeführt) und vom Vf. (II.) gefunden wurde, ist folgende:

	I.	II.		I.	II.
Wasser	24,85%	40,11%	Asche	7,54%	7,36%
Proteïn	8,34 „	9,09 „	N-freie Extraktstoffe	52,60 „	31,33 „
Fett (Rohfett) . .	0,87 „	1,26 „	Darin Zucker . .	31,71 „	ca. 21,00 „
Rohfaser	5,80 „	10,35 „			

Die Fütterungsverss. ergaben, dafs während ihrer Dauer bei den vier Kühen das obige Futter einen kaum merkbaren und dann nur vorübergehenden Einfluſs auf die Milchabsonderung ausgeübt hat. Es ist fraglich, ob der geringe Ausfall nicht auf Kosten der geringeren Schmackhaftigkeit des Melassetorffutters zu setzen ist. Jedenfalls dürfe angenommen werden, dafs die Zahlenresultate bezüglich der Milchmenge und des Fettgehaltes sich hätten ungünstiger gestalten müssen, wenn der Melassetorf ein mangelhaftes und für Milch nachteiliges Futtermittel wäre. Innerhalb der Fütterungsperiode hat ein nachteiliger Einfluſs auf den Futterzustand der Tiere gleichfalls nicht stattgefunden. (Landw. W. für Schleswig-Holstein **1895**. Nr. 10. Milch-Ztg. **24**. 302—3.) PROSKAUER.

H. Tiemann, *Versuche über das Verbuttern von Rahm, der mit Milchsäure angesäuert wurde.* Von C. BOLLE ist die durch Vergärung von Milchzucker gewonnene Milchs. zur Ansäuerung des Rahmes empfohlen worden. Vf. hat dieses Verfahren geprüft. Die in der Gebrauchsanweisung von BOLLE zur Verwendung für 100 kg Rahm angegebene Säuremenge behufs Erzielung eines Fettgehaltes der Buttermilch von 0,35—0,38% erwies sich zu gering; ein Zusatz von 10 g der angewandten Milchsäure

(mit 53,55% Gehalt) zu 1 kg Rahm war am vorteilhaftesten. Der Fettgehalt des erzielten Rahmes schwankte zwischen 18—28%, während die Buttermilch 0,20 bis 0,97% Fett enthielt. Die daraus hergestellte und einmal geknetete Butter zeigte 12,08—16,48% W., die fertige Butter 10,92—12,09% W. Ein Wecken des Aromas findet auch bei diesem Verf. nicht statt. Zur Erzielung des der Sauerrahmbutter so charakteristischen Aromas wird man sich nach wie vor der bis jetzt üblichen Ansäuerungsmethode bedienen, in erster Linie der Reinkulturen von sog. Säureweckern. Pasteurisierte Milch besafs einen etwas höheren Ausbutterungsgrad, als nicht pasteurisierte. (Milch-Ztg. **24**. 383—85. Milchw. Vers.-Stat. Kiel.) PROSKAUER.

Pankowski, *Einflüsse auf die Zahl und Gröfse der Fettkügelchen in der Kuhmilch.* Die Gröfse und Zahl der Fettkügelchen ist von der Rasse der Kühe, bezw. von ihrem prozentischen Fettgehalte abhängig: die gröfsten Fettkügelchen fanden sich in der Milch der Jersey-Kuh, dann folgte Angler und endlich Ostfriese. Trotz der sonst gleichbleibenden Verhältnisse scheint auch die Individualität der Kühe wie auf die ganze Milchsekretion und Beschaffenheit, so auch auf das Verhalten der Fettkügelchen nicht ohne Einfluſs zu sein. Krankheit, Erregung, Beunruhigung und andere äufsere Einflüsse führen gewöhnlich eine Verminderung der Anzahl der grofsen Kügelchen herbei. Bei Vergleich zweier aus zwei Melkungen desselben Tages gewonnenen Milchproben enthält diejenige mit einem höheren Fettgehalte in der Regel auch mehr grofse Fettkügelchen. Mit dem Vorschreiten der Laktationsperiode vermindert sich die Anzahl der grofsen Fettkügelchen, dagegen nimmt diejenige der kleinen immer zu. Infolgedessen wächst dabei auch die Gesamtmenge aller Fettkügelchen. Der Einfluſs des Futters auf die Gröfse und Menge der Fettkügelchen läfst sich nicht verneinen und vermag sogar den Einfluſs der Laktationsperiode manches Mal zu überwinden. Grünfütterung wirkt auf die Gröfse der Fettkügelchen vermehrend, auf deren Zahl vermindernd ein; bei Trockenfütterung werden weniger grofse, dagegen mehr kleine Fettkügelchen gebildet, aufserdem üben verschiedene Grünfuttersorten einen unbestreitbaren Einfluſs auf das zahlenmäfsige Verhalten der Fettkügelchen verschiedener Gröfse aus. Die gröfste Anzahl der grofsen Fettkügelchen wird bei der Kleefütterung, am meisten kleine Kügelchen werden bei der Maisfütterung erzeugt; in der Mitte stehen in dieser Beziehung Wickgemenge und Rübenblätter, während andere Grünfuttermittel zur Vermutung berechtigen, daſs sie auch spezifisch auf das Verhalten der Kügelchen wirken können. Insbesondere kann jedoch das Kleefutter als ein für die Vermehrung der grofsen Fettkügelchen am günstigsten, Mais als ein in diesem Sinne am ungünstigsten wirkendes Grünfuttermittel angesehen werden. (Milch-Ztg. **24**. 386.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. Viola, *Über eine neue Methode zur Bestimmung des Brechungsvermögens der Minerale in den Dünnschliffen.* Zwei verschieden brechende Substanzen eines Dünnschliffs erscheinen u. Mikr. nicht gleichmäfsig beleuchtet, sondern es ist an ihrer Kontaktstelle beiderseits ein heller, bez. dunkler Streifen zu bemerken, die beide mit dem Drehen der Mikrometerschraube ihre Stellung ändern, so daſs für einen Punkt (resp. Ebene) der helle Streifen verschwindet und die Grenze sehr scharf gesehen wird. Da dieser Punkt mit einem hinreichend starken System ebenso wie die obere Seite des Dünnschliffes fixierbar ist, so liegt die Möglichkeit vor, die Dicke des Dünnschliffes oder das Brechungsverhältnis der in Frage kommenden Substanz sofort zu berechnen, es ist nämlich das Produkt aus dem gröfseren Brechungsexponenten und dem Abstand der erwähnten fixierbaren Punkte gleich der Dicke des Schliffes. Bezüglich der optischen Begründung und der Beobachtung von Fehlerquellen muſs auf die Arbeit verwiesen werden. (TSCHERMAK's Mitt. **14**. 1895. 554—61.) HAZARD.

F. Becke, *Messung von Axenbildern mit dem Mikroskop.* Vf. führt aus, wie man mit Hilfe der Camera lucida und eines gleichsinnig mit dem Objekttisch des Mikroskops drehbaren Zeichentisches bequem und mit sehr befriedigender Genauigkeit den Ort einer im Gesichtsfeld sichtbaren optischen Axe nach Azimut und Zenitdistanz ermitteln kann. Der App. ist vom Mechaniker KETTNER in Prag bergestellt. (TSCHERMAK's Mitt. **14**. 1895. 563—65.) HAZARD.

E. v. Fedorow, *Über Pseudochroismus und Pseudodichroismus.* Durch zur Lamellenstruktur verschieden brechender Substanzen kann eine ursprüngliche Zweifarbigkeit erzeugt werden, und zwar erscheint der betreffende Mischkrystall in der Mitte des Gesichtsfeldes braun, wenn die Oscillationen parallel der Lamellierung sind und nahezu farblos in der senkrechten Lage. Nach dem Rande des Gesichtsfeldes hin wird die Farbe infolge der Reflexionsunterschiede grün. Von dem echten unterscheidet sich dieser Pseudodichroismus dadurch, daſs die Substanzen schon im gewöhnlichen Lichte als braun (pseudochroitisch) gefärbt erscheinen, und daſs er sich in der Mitte des Gesichtsfeldes immer in braunen Farben, am Rande in grünen und vollständigem Dunkel kundgiebt. Als Untersuchungsmaterial diente aufserordentlich fein lamellierter Mikroperthit. (TSCHERMAK's Mitt. **14**. 1895. 569—71.) HAZARD.

Fred. Wallerant, *Über eine neue Formenkombination am Quarze. Mit 4 Fig.* In den Pariser Tertiärschichten finden sich fast mkr. kleine Quarzkrystalle von höchst eigentümlichem Aussehen. Boukettartig gruppiert, sind sie nur an einem Ende von Krystallflächen begrenzt, unter denen drei sich als gut entwickeltes + R deuten lassen. Wo die Flächen von — R liegen sollten, stellen sich je zwei stark gestreifte Flächen ein, deren Kante mit der Scheitellinie der — R-Fläche zusammenfällt. Aufgeklärt wird die Erscheinung durch das Eindringen dreier Krystalle in einen zentralen, zu dem die drei glatten + R-Flächen gehören. Schliffe und deren optische Untersuchung zeigen, daſs die vier Krystalle mit paralleler Hauptaxe verwachsen sind. (C. r. de l'Acad. des sciences **120**. 575—77. 11/3.* Paris.) NIES.

F. Katzer, *Beiträge zur Mineralogie Böhmens.* 1. Galenit füllt derb, zuweilen feinkörnig, kleine Hohlräume und Klüftchen allein oder mit Milchquarz vereint in zersetzten Grünstein von Borek bei Kralowitz aus, hat D. 7,562 und neben S u. Fe auch Sb und Ag. Weiter findet sich das Mineral sehr rein in abgerollten Körnern (also auf sekundärer Lagerstätte) in einem kluftartigen Hohlraum im mittelkörnigen Biotitgranit von Steben bei Jechnitz. 2. Opal hat sich im Mlaker Revier bei Pisek durch Zersetzung von Feldspat gebildet. Die gelbe Varietät hat die Härte, 6,5 u. D. 2,294, wird von HCl vollkommen, von Kalilauge bis auf 22,47% zersetzt u. hat die Zusammensetzung I. Die bläulichweiſse Varietät hat die Härte 6,5 u. D. 2,315 wird von HCl ebenfalls vollkommen von Kalilauge bis auf 32,88% zersetzt und hat die Zusammensetzung II. 3. Limonit findet sich in hexaëdrischen Pseudomorphosen nach Pyrit im Plöckensteingranit (Steinwaldgranit GÜMBEL's). 4. Turmalin kommt schwarz, nach innen oft stark verwittert in einem Pegmatit bei Čejov unweit Humpoletz in bis 1 m langen, büschelförmigen Aggregaten vor, ist meist etwas unter hart und hat D. 3,166. 5. Andalusit findet sich zunächst mit dem eben erwähnten Turmalin vereint in grobstrahligen, fächerförmigen, oft über 0,5 m langen Gruppen stets von sekundärem Kordierit begleitet. Er ist rosa bis hyazinthrot, 6,5 hart und D. 3,119. Der dunkle hat die Zus. III, der helle die unter IV, woraus sich ein auch von anderwärts bekannter SiO_2-Überschuſs (2,58%) ergiebt. Weiter findet sich Andalusit weniger schön ausgebildet und vielfach zerbrochen im Pegmatit von Sedlitz bei Moldauthein mit Härte 6,5—7 und D. 3,122. Die Zus. ist V, worin die etwas zu reichliche SiO_2 wohl eine Folge beginnender Zers. ist. Schlieſslich tritt Andalusit mit Härte 6—7 und D. 3,063 in kleinstängeligen Aggregaten stock- und nestförmig in einem Pegmatit bei Kloub unweit Protivin auf. 6. Sillimanit kommt

in außerordentlich feinfaserigen Aggregaten im Kordieritgestein von Humpoletz, namentlich an Druckstellen vor, D^{18}. 3,153, Zus. VI und VII, wobei VII offenbar durch Quarz verunreinigt ist. 7. **Kordierit** findet sich als Kontaktmineral in einem massigen, oft flaserigen, mehrfach von Granit durchbrochenen und durch die Bahnlinie Deutsch-Brod-Humpoletz aufgeschlossenen Gesteine mit Härte reichlich 7, D^{19}. 2,696—2,705 und Zus. VIII (Probe von Humpoletz), welche, wenn man den Glühverlust nicht berücksichtigt, auf die bekannte Formel $(Mg.Fe)_2(Al.Fe)_4Si_5O_{18}$ führt. 8. **Pinguit** bildet bei Spaniow unweit Taus in derben knolligen Massen im Vitriolschiefer des dortigen Phyllitgebirges eine aus der Zers. des Feldspates und Einwirkung der vom Eisenkies herrührenden Schwefels. hervorgegangene unregelmäßige Schicht, hat Härte 1, D^{18}. 2,727. Bei 110° entweichen 16,53, in der Rotglut weitere 6,24% W. Gelblichgrüne, schuppig erdige Proben ergaben IX, ölgrüne, seifenartige X, betrachtet man darin den Glühverlust als Konstitutionsw., so ist $Fe_2O_3 : SiO_2 : H_2O = 1 : 3 : 5$, unterscheidet man jedoch hygroskopisches u. chem. gebundenes W., so erhält man die Formel $2Fe_2O_3.6SiO_2.3H_2O + 8$ aq. 9. **Hoeferit**, ein neues Mineral der Nontronitgruppe Tschermak's, tritt an starkgestörten, eisenkiesreichen Stellen eines den Phyllit durchsetzenden Antimonitganges bei Křitz südlich von Rakonitz auf, ist amorph, erdig bis schuppig, opak bis schwach durchscheinend, zeisig-, apfel-, laub- oder grasgrün, 1—3 hart, schimmernd bis fettartig glänzend u. entwickelt beim Anhauchen Thongeruch. D^{18}. 2,27—2,41. Vor dem Lötrohr schmilzt er zu schwarzer, magnetischer Schlacke und wird von SS. und Kalilauge nur wenig angegriffen. Das durch Auslaugen mit W. und verd. HCl gereinigte Material ergab XI und XII, daraus ergiebt sich die Formel $2Fe_2O_3.4SiO_2.7H_2O$. (Sämtliche D.-Bestimmungen wurden mit dem Pyknometer ausgeführt.

	K_2O	Na_2O	MgO	CaO	MnO	FeO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	Glühv.	Summe
	0,60		2,21	Spur		—	6,56		84,86	5,77	100,00%
II.	Spur		1,02	Spur	—	—	3,18		90,62	5,35	100,17 „
III.	—	—	—	—	—	—	1,52	60,11	38,15	0,99	100,77 „
IV.	—	—	—	—	—	—	60,59		38,52	0,99	100,10 „
V.	Spur	—	—	—	—	—	1,40	60,84	37,34	1,27	100,75 „
VI.	—	—	—	0,38	—	—	Spur	60,54	37,11	2,40	100,43 „
VII.	—	—	—	0,42	—	—	—	55,81	43,12	0,99	100,34 „
VIII.	—	—	8,47	—	0,32	6,37	2,24	32,11	50,13	0,99	100,63 „
IX.	—	—	—	1,04	—	35,79		Spur	41,62	22,09	100,54 „
X.	—	—	—	0,98	—	34,42		1,50	41,05	22,77	100,72 „
XI.	—	—	—	—	—	45,26		1,11	36,14	18,15	100,66%
XII.	—	—	—	—	—	46,64			35,88	18,20	100,72 „

(Tschermak's Mitt. **14**. 1895. 483—525.) Hazard.

J. Rompel, *Ein neuer Fundort für Andalusit auf der Heimspitze in Vorarlberg.* Auf der Höhe der Heimspitze sind dem „Schiefergneiß" Quarzlinsen und -lamellen eingeschaltet, welche von mitunter sehr großen, dunkelroten, schwach fettglänzenden, von Muskovit meist überwachsenen Andalusitkrystallen durchzogen werden, die meist nur ∞P aufweisen, während die Enden stets schlecht ausgebildet sind. (Tschermak's Mitt. **14**. 1895. 565—68.) Hazard.

H. Bücking, *Neue Mineralfunde von Westeregeln.* In Carnallitlösungsrückständen der konsolidierten Alkaliwerke zu Westeregeln finden sich folgende, vom Vf. in der Hauptsache nach ihrem optischen und krystallographischen Verhalten untersuchte Mineralien: 1. Kieserit in 2—4 mm langen, 1—2 mm dicken, hauptsächlich pris-

matisch entwickelten Krystallen, die ziemlich schwer in W. l. sind. Es ergab sich das Axenverhältnis a : b : c = 0,9046 : 1 : 1,7739, $\beta = 88° 52^1/_2'$ und ein Wassergehalt von 13,4% (berechnet waren 13%). 2. Coelestin, teils trübe, teils farblos mit 44,77% Schwefels., also wohl starkem Ca-Gehalt. Die Krystalle waren entweder nach der b-Axe lang prismatisch oder nur wenig ausgezogen oder bei annähernd gleicher Entw. von $^1/_2P\infty$ und ∞P kurz und gedrungen. 3. Heintzit. An denselben waren m = ∞P (110), n = — P(111), besonders entwickelt und parallel der Kombinationskante mit der Basis c stark gestreift. 4. Boracit. Von den Krystallen dieses Minerals war einer auf einer Würfelfläche durch das Auftreten von mehreren positiven Hexakistetraëdern nach zwei Richtungen fein gestreift, auch fand sich ein Durchkreuzungszwilling nach $\infty O\infty$ mit vorherrschend entwickelten Tetraëdern. (Math. natw. Mitt. Berlin **1895**. 9/5.) HAZARD.

C. Klement, *Über die Bildung des Dolomites.* (TSCHERMAK's Mitt. **14**. 1895. 526—44. — C. **95**. I. 1187.) HAZARD.

E. v. Fedorow, *Über die Rolle des Granates in einigen Gesteinen.* Vf. hebt als auffallend hervor, dafs in den granitischen, resp. gneifsartigen Gesteinen der Ufer des weifsen Meeres der Gehalt an Granat fast stets im umgekehrten Verhältnis zu dem Gehalt an Plagioklas steht, und führt dafür eine gröfsere Anzahl Beispiele von dem nördlichen Ufer entstammenden Gesteinen an. (TSCHERMAK's Mitt. **14**. 1895. 550—53.) HAZARD.

A. Lacroix, *Über die basischen Ganggesteine des pyrenäischen Lherzoliths.* Der Vf. zeigt, dafs die Gesteine, welche die wenige Zentimeter bis mehr denn einen Meter mächtigen Gänge im Lherzolith erfüllen, ihrer mineralogischen Natur nach immerhin sehr verschieden sind und nur das Gemeinschaftliche haben, dafs ihnen allen der Olivin als Bestandteil fehlt. Sie sind grobkörnig und gegen die Verwitterung widerstandsfähiger, als der tragende Lherzolith. Vf. führt für dieselben folgende Namen ein und fügt dem pyrenäischen Vorkommen auch sonstige Fundorte bei.

1. *Pyroxenolithe. Normalbronzitit:* Vorwaltend Bronzit mit Spinell; Neukaledonien.

Diopsidbronzitit: Neben Bronzit Diopsid und Spinell; Pyrenäen, Piemont, Neukaledonien, Maryland, Ostafrika.

Diopsidgranatbronzitit: Neben Bronzit Spinell, Diopsid Granat mit oder ohne Glimmer; Lherz, Ostafrika.

Granatdiopsidit: Vorwaltender Bestandteil ist chromhaltiger Diopsid, daneben Granat und Spinell; Lherz.

Normaldiallagit: Vorwaltend Diallag, daneben Spinell mit oder ohne Bronzit und Diopsid; Pyrenäen, Piemont, Neuseeland, Maryland.

Granatdiallagit: Neben Diallag Spinell und Pyrop mit oder ohne Bronzit; Pyrenäen (Prades, Moncaup).

Hornblendediallagit: Neben Diallag Hornblende u. Spinell mit oder ohne Bronzit, Granat und Olivin. (Dieses Mineral wurde oben als in allen Gangbildungen fehlend bezeichnet. Der Ref.); Lherz.

2. *Amphibololithe. Normalhornblendit:* Vorwaltend Hornblende mit oder ohne Glimmer und Pyroxen; Lherz.

Granathornblendit: Neben Hornblende Granat mit oder ohne Pyroxen; Lherz.

Hinsichtlich der Entstehung dieser gangartigen Bildungen ist der Vf. geneigt, für die Diopsidbronzitite mit dem Lherzolith gleichzeitige Bildung anzunehmen, da einesteils bei beiden Gesteinen die gleichen Bestandteile vorliegen, anderenteils sich oft im Lherzolith eine lagenweise Anordnung der Bestandteile einstellt, für die dann die gangartige Lage eben nur einen extremen Zustand darstellen würde. Die übrigen

Gesteine bilden wohl echte Gänge, deren Füllung aber nach dem Vf. auch unmittelbar nach der Bildung des Lherzoliths selbst erfolgt sein muſs, da sich in den um weniges jüngeren sedimentären Gesteinen Fragmente sowohl des Lherzoliths wie des der Ganggesteine vorfinden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 752—55. 1/4.* Paris.) NIES.

S. Traverso, *Über die Geologie des Ossolathales.* Die Arbeit giebt ein gedrängtes Bild über die in den Lepontinischen Alpen vertretenen Gesteine und ihre Lagerung. Mit Ausnahme eines kleinen Streifens aus dem Rhonethal herüberstreichenden Paläozoicums handelt es sich um Primitivgesteine (Gneiſse, Kalkglimmerschiefer, Glimmerschiefer, Thonschiefer, Hornblende- u. Chloritgesteine, Urkalk und Cipollin) und um Eruptivmaterial (Gabbro, Diabas, Diorit, Kersantit, Lherzolith samt Serpentin), in der Nähe dessen namentlich der Glimmerschiefer Kontakterscheinungen erkennen läſst. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 649—51. 18/4.* Paris.) NIES.

Nordenskjöld, *Über ein neues Vorkommen uranhaltigen Materials.* Es handelt sich um kohlige Massen, die 2—3% Uran, etwas Nickel u. seltene Erden enthalten. Die nur sechszeilige Notiz giebt weder den Namen des Fundortes an, noch läſst sich erkennen, warum der Vf. vermutet, daſs das betr. Uranmineral „vielleicht eine reiche Quelle von Argon u. Helium sein wird", es sei denn, daſs HILLEBRAND's Nachweis von Stickstoff in den Uranpecherzen (**92**. II. 751; **90**. I. 282) u. CLEVE's Beobachtung von Helium (**95**. I. 1000) im Cleveït, einem zers. Uranpecherz, diese Erwartungen wach gerufen haben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 859. 22/4.* Paris.) NIES.

Nordenskjöld, *Über eine neue Art von Brunnen in den granitischen Gesteinen Schwedens.* Die Versorgung der auf Inseln im Meere gelegenen Lootsenstationen und Leuchttürme mit Trinkwasser muſste sich bislang auf eine Ansammlung des Regenwassers in kleinen Bassins beschränken. Der Vf. machte nun den Vorschlag, in den Granit solcher Inseln Bohrlöcher niederzustoſsen, indem er einmal sicher zu sein glaubte, daſs bei der verschiedenen Ausdehnung, welche die unter dem Einflusse der täglichen und jährlichen Temperatur stehenden oberflächigen gegenüber den etwas tiefer gelegenen Gesteinsmassen Horizontalspalten entstehen müssen, auf denen W. aus dem umgebenden Meere in das Innere der kleinen Inseln geliefert wird. Ferner schloſs der Vf. daraus, daſs in die untermeerischen Strecken, die von mehreren auf Inseln gelegenen Eisengruben aus bis zu 100 und 200 m weit hinaus in den Untergrund des Meeres getrieben worden sind, das durchsickernde W. nie salzig ist, auf ein gleiches Verhalten des in den gemutmaſsten untermeerischen Horizontalsprüngen sich bewegenden Wassers. Schon an sieben Orten ist der Vers. gelungen, beim ersten lieferte das mit Diamant bis zu 33 m (wovon 30 m unter dem Wasserspiegel) niedergestoſsene Bohrloch bei einem Durchmesser von 65 mm täglich 200 hl W. bester Qualität. (Diese Entsalzung ist schwer erklärbar, wenn man u. a. an die KNOP'schen Verss. denkt, der den unterirdischen Zusammenhang zwischen Donau und Aach durch Zufuhr von Kochsalz zum Donauwasser bewies, das noch in einer Entfernung von 11 km Luftlinie in der Aachquelle mit dem vollkommenen Salzgehalte ankam; freilich liegt die Insel, auf der der erste Vers. angestellt wurde, unter 58° 29′ n. Br. und 16° 58′ östl. von Greenwich, also in einer Gegend, wo das Ostseewasser stark versüſst ist. Der Ref.) (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 857 bis 859. 22/4.* Paris.) NIES.

J. Zehenter, *Die Mineralquellen Vorarlbergs mit vorzüglicher Berücksichtigung ihrer chemischen Zusammensetzung.* Vf. giebt eine Tabelle von verschiedenen Analysen der als Mineralquellen angesprochenen Quellen Vorarlbergs und schlieſst daran Angaben über deren Lage, Temperatur u. Geschichte. Teilweise wurden die Analysen dem modernen Gebrauche gemäſs umgerechnet und geben die auf 1000 bezogenen

Gewichtsteile an. Andelsbuch hat eine aus Alluvionen entspringende Stahlquelle von tintenartigem Geschmack und schwachem H_2S-Geruch, die seit 50 Jahren zu Badezwecken verwendet wird. Sie enthält 0,1460 halbgebundene und 2,3491 = 1194,6 ccm pro Liter freie CO_2 (1.). Dietzlings besitzt eine Stahlquelle ohne tintenartigen Geschmack (2.). Hopfreben ist bekannt durch mehrere Schwefelquellen (3.). Mellau's Eisenquelle hat tintenartigen Geschmack und giebt einen deutlichen Bodensatz (4.). Die Eisenquelle von Reuthe (5.) hatte 15—16° C., D. 1,0065 und 0,2707 Gewichtsteile freie CO_2. Der Rothenbrunnen liefert Bade- und Laxierw., reagiert neutral, hat keinen tintenhaften Geschmack, giebt einen rotbraunen, hauptsächlich aus Gips und Eisen bestehenden Bodensatz, hat D. 1,005 und 0,0042 phosphors. Thonerde (6.). Schwarzenberg hat farbloses, klares, nach H_2S riechendes Stahlw. von D. 1,0006 (7.). Das ca. 18° C. warme W. von Bad Schwefel hat pro Liter 35,2 ccm H_2S u. 0,0970 freie CO_2 (8.). Grofsdorf (9.) hat pro Liter 195 ccm freie CO_2, Kehlegg (10.) gilt als Schwefelquelle, das Laternserbad (11.) riecht nach H_2S, hat 6—9° C. und im Sommer mehr gelöste Bestandteile als im Winter. Lerchenau (12.) wird gegenwärtig nicht gebraucht. Nofels (13.) hat eine 18 bis 20° C. (?) warme, angeblich pro Liter 0,108 g H_2S enthaltende Schwefelquelle. Raggal (Stachel- oder Stahlhof) (14.) ist aufser Gebrauch. Röthis hat 2 Quellen, deren eine 0,236, meist aus $CaCO_3$ bestehenden Rückstand ergiebt (15.). Das Rofsbad (16.) hat 0,0045 freie CO_2. Schnifis (17.) wird wenig benutzt. Übersaxen giebt pro Sekunde 161 l W. von 5° C. (18.).

	K_2O	Na_2O	MgO	CaO	MnO	FeO	Fe_2O_3	Al_2O_3
1.	0,0021	0,0136	0,0102	0,1614	—	0,0255	—	0,0086
2.	—	0,0205	0,0442	0,0867	0,0115	0,0443	0,0734	—
3.	0,0051	0,0128	0,0060	0,1001	—	0,0015	—	0,0067
4.	0,0054	0,0511	0,0090	0,1634	—	0,0361	—	0,0121
5.	—	0,0015	0,0024	0,1600	—	0,0230	—	0,0004
6.	0,0014	0,0052	0,1230	0,4485	—	0,0008	—	—
7.	0,0061		0,0048	0,1334	—	0,0009	—	0,0020
8.	0,0018	0,0404	0,0210	0,0577	—	—	—	0,0050

	Cl	SO_3	P_2O_5	SiO_2	CO_2	H_2S	$AlPO_4$	Org. Subst.
1.	0,0085	—	—	0,0320	2,6411	—	—	0,0126
2.	0,0126	0,0107	0,0085	0,0122	0,1694	—	—	0,038
3.	0,0071	0,0212	—	0,0020	0,2298	0,0024	—	0,0720
4.	0,0189	0,0026	—	0,0213	1,8526	—	—	0,0037
5.	0,0189	0,0026	—	0,0213	1,8526	—	—	0,0037
6.	0,0006	0,8184	—	0,0026	0,0744	—	0,0042	0,0133
7.	0,0055	0,0057	—	0,0038	0,2500	—	—	0,0243
8.	0,0003	0,0060	—	0,0045	0,2860	0,0536	—	0,0300

	Alkalien	MnO	Fe_2O_3	Al_2O_3	NaCl	$MgCl_2$	$CaCl_2$	K_2CO_3
9.	—	—	—	—	—	—	—	—
10.	—	—	0,0011		0,0070	—	—	—
11.	0,016	0,006	0,062	—	—	—	—	—
12.	—	—	—	—	—	0,0003	0,0004	—
13.	—	—	—	—	—	—	—	—
14.	—	—	—	—	0,0031	—	—	—
15.	—	—	—	0,0036	0,0003	—	—	—
16.	—	—	—	—	0,0045	—	—	0,0059
17.	—	—	—	—	—	—	0,0137	0,0137
18.	—	—	—	—	0,0031	—	—	—

	Na_2CO_3	$MgCO_3$	$CaCO_3$	$FeCO_3$	K_2SO_4	Na_2SO_4	$MgSO_4$	$CaSO_4$
9.	—	0,0458	0,2240	—	0,0379	0,1507	—	0,0040
10.	—	0,0460	0,2259	—	—	—	—	0,0037
11.	—	—	0,143	—	—	—	0,031	0,028
12.	—	0,031	0,1900	0,0130	—	—	—	—
13.	—	—	0,078	0,007	0,086		0,047	0,083
14.	0,0075	0,0506	0,1526	—	0,0040	—	0,0060	—
15.	0,0080	0,0044	0,1738	0,0004	0,0127	—	—	0,0202
16.	0,0014	0,0279	0,2250	—	—	0,0044	—	—
17.	—	0,0320	0,1030	0,0177	—	—	—	0,0860
18.	—	0,0100	0,2781	0,0276	—	—	—	0,0018

	Phosphors. Ca	$AlPO_4$	H_2S	CO_2	SiO_2	Org. Subst.
9.	—	—	—	0,3834	0,0326	—
10.	—	—	0,0013	—	0,0057	—
11.	—	—	—	—	—	—
12.	—	—	—	—	0,0120	0,0155
13.	—	—	—	—	—	—
14.	—	0,0014	—	0,0967	0,0008	0,0340
15.	—	—	—	0,1129	0,0030	0,0063
16.	—	—	—	0,1206	—	—
17.	—	—	—	—	—	—
18.	0,0040	0,0019	—	0,1381	0,0065	0,0026.

Hiernach sind zu bezeichnen als: 1. Eisenquellen (mit mindestens 0,01 Gewichtsteil $FeCO_3$) Andelsbuch, Dietzlings, Laternserbad, Lerchenau, Mellau, Reuthe, Schnifis, Übersaxen; 2. Schwefelquellen: Hopfreben, Kehlegg, Nofels, Schwefel; 3. Alkalisch-erdige Quellen (mit namentlich $CaCO_3$ oder $CaSO_4$, bez. $MgCO_3$): Rothenbrunnen, Sonnenberg (nicht genauer untersucht). (Ferdinandeums-Zeitschrift [3.] **1895**; Sep. vom Vf.) HAZARD.

Technische Chemie.

F. Fuchs und **F. Schiff**, *Untersuchung von Mannloch-Dichtungen.* Es wurden zwei neue Dichtungsmassen, welche sich in einer gröfseren Kesselanlage praktisch bewährt hatten, untersucht. Probe 1, ein weifser, talkartiger Cylinder, bestand aus seilartig verflochtenen Fäden aus Baumwolle und Asbestfasern, welche durch ein Gemisch von Stearins. und Talg (3 : 1) gezogen worden waren. — Probe 2 bestand aus zwei weitmaschigen, diagonal gestrickten Baumwollstrümpfen, welche ineinander geschoben und durch langfaserige, im Kreise herumstehende Asbeststränge getrennt war. Der innere Strumpf umschlofs ein Bündel gedrehter Hanffasern, welche in Talkpulver eingebettet waren. Die ganze M. war mit 15% schwerem Cylinderöl eingefettet, dessen Farbe u. Fluoreszenz durch einen roten, fettlöslichen Anilinfarbstoff verdeckt waren. (Sep. aus Allg. Öst. Chem.-Techn.-Ztg. **1895**.) MEYER.

G. Lasche, *Über den Lunge-Rohrmann'schen Plattenturm in seiner Verwendung zur Salzsäurekondensation.* In Fortsetzung seiner Verss. mit Plattentürmen (**94**. II. 902) berichtet Vf. über die Wirkung eines neuen Systems, welches nur Platten mit 7 und 6 mm weiten Löchern enthält (vergl. LUNGE, **94**. II. 903). Die neuen Platten haben 803 mm Durchmesser, die zugehörigen Ringe 862 mm äufseren und 790 mm inneren Durchmesser bei 70 mm Höhe und T-förmigem Querschnitt. Jeder Turm wurde mit 30 Platten von 7 mm und 30 Platten von 8 mm Lochweite

besetzt, die letzteren in der oberen Turmhälfte. In diesem System wurden durchschnittlich nur 169,3% des angewandten Steinsalzes an S. von 20,1° Bé. bei 15° C erhalten. Nachdem die acht obersten Platten durch eine 2 m hohe Koksschicht ersetzt worden waren, wurde das sehr gute Resultat von 183—184% erzielt. Bei Arbeiten mit hohem Zuge (13—14 mm Wassersäule im vorliegenden Betrieb) ist demnach zur vollständigen Kondensation der HCl die Koksschicht notwendig, während bei den LUNGE'schen Überdrucköfen der Zug in den Laternen vermindert und dadurch wohl auch völlige Kondensation ohne Koksschicht erreicht werden kann. (Z. Angew. Ch. **13**. 374—76. Duisburg.) SCHMITZ-DUMONT.

G. Schüler, *Ein Wassermesser für Salzsäurekondensationstürme* besteht in einem Hebertopfe, dessen im Topfe befindlicher Heberschenkel gegabelt ist; während der eine Zweig der Gabelung frei aus dem Topf saugt, ist unter den anderen ein Näpfchen gestellt, das für ihn ein besonderes Niveau bildet, sobald der Wasserspiegel bis zum Rande des Näpfchens gefallen ist. Von diesem Augenblick an fällt selbstverständlich das Niveau im Näpfchen schneller, als in dem Topf, und der Heber läuft sicher ab, wenn im Näpfchen das Wasser zum Ende des Hebers gesunken ist. (Z. Angew. Ch. **13**. 373—74.) SCHMITZ-DUMONT.

Peter Hart, *Die Behandlung von Zinkerzen und gemischten zinkhaltigen Erzen*. Der Vf. schlägt vor, Blenden mit konz. H_2SO_4 zu behandeln, wobei Zinksulfat und Schwefeldioxyd entstehen, das Schwefeldioxyd für die Schwefelsäurefabrikation zu verwenden, das Zinksulfat mit Wasser auszulaugen und nach Entfernung von Eisen, Kadmium und Kupfer zur Darst. von Zinksulfat zu verwenden. Man kann nach einem ähnlichen Verf. auch arme Zinkerze zu Gute machen, indem man einen Teil derselben mit Schwefelsäure behandelt, wobei die Gangart und Blei- und Kupfererze ungelöst bleiben, das Zinksulfat auslaugt, eindampft und mit dem Rest des Erzes erhitzt. Hierbei reagiert das Zinksulfat mit dem Schwefelzink unter Bildung von Schwefeldioxyd, während hochprozentiges, das Zink als Oxyd enthaltendes Material für die Zinkdestillation zurückbleibt. Durch ein solches Verfahren kann man gleichzeitig Blei- und Kupfererze zu Gute machen, für deren Verhüttung ein Zinkgehalt störend ist. (J. Soc. Chem. Ind. **14**. 544—46. 29/6. Manchester Section [24/5.].) BODLÄNDER.

M. Zecchini und **M. Ravizza**, *Gärungsversuche mit ausgewählten Hefen* (vgl. **23**, I. 834). Die ausgewählten Hefen, welche die aktivsten sind, üben eine Einw. auf den Geschmack des Weines aus, aber nicht stets eine gute. Auf Weine guter Provenienz ist eine Einw. solcher Hefen auf Geschmack und Alkoholgehalt fast nicht vorhanden. Auch über andere als Weinhefen haben Vff. Erfahrungen gesammelt und kommen zu den Schlüssen, daſs die im Handel erscheinenden ausgewählten Hefen nicht aus einer Rasse bestehen, und daſs solche bisher den Weinproduzenten nicht empfohlen werden können, weil die Produzenten die richtige Anwendung solcher Hefen nicht kennen und auch die Handelsprodd. nicht die nötige Garantie der Reinheit bieten. Das Studium des alkoholbildenden Fermente ist nach Vff. erst am Anfange. Vff. empfehlen, den mittelmäſsigen Mosten eine gewisse Quantität guten Mostes, welcher sich in voller Gärung befindet, zuzusetzen, um gute Resultate und eine entsprechende Verbesserung des Weines zu erzielen. (Staz. sperim. agric. ital. **23**. 189—214. 31/3. Asti. K. Önolog. Stat.) FROMM.

Fausto Sestini, *Wirkungen des Alaunzusatzes auf die chemische Zusammensetzung des Weines*. Wein, zu welchem Alaun auch nur in geringen Mengen gesetzt wird, giebt sofort einen Nd., der gewisse Mengen von Aluminium enthält. Dann setzen sich nach und nach weitere Mengen dieses Nd. ab. Diese Ndd. enthalten viel Aluminium und Phosphorsäure, so daſs die so behandelten Weine ärmer an

Phosphorsäure und reicher an H_2SO_4 werden. Die Weine werden demnach durch diese Behandlung durchaus nicht verbessert. Vf. empfiehlt den Sachverständigen, zur Beurteilung eines Alaunzusatzes auf die Bestandteile der Ndd. in den Gefäßen (Al. u. P_2O_5), sowie auf das Verhältnis der H_2SO_4 (vermehrt) zur Phosphorsäure (vermindert) im klaren Getränk zu achten. Der Alaunzusatz zum Wein ist durchaus verwerflich. (Staz. sperim. agric. ital. **28**. 281—86. Pisa. Lab. f. Agr. Chem.). FROMM.

J. Dupont, *Über das Vorkommen einer schwefelhaltigen Substanz im Baumwollsamenöl.* Die Rk. des Baumwollsamenöls, alkoh. Silbernitratlsg. zu reduzieren, wird von verschiedenen Forschern der Anwesenheit von Aldehyden zugeschrieben. Vf. destillierte dieses Öl mit Wasserdampf und schüttelte das wss. Destillat mit Ä. aus. Der Verdampfungsrückstand wurde mit HNO_3 und $KClO_3$ erhitzt, $BaCl_2$ bewirkte dann eine starke Fällung von $BaSO_4$. Der Anwesenheit dieser schwefelhaltigen Substanz schreibt Vf. die Einwirkung auf $AgNO_3$ zu. Dieses wird nicht reduziert, sondern es bildet sich Schwefelsilber. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 696—97. [5/6.*].) HESSE.

William Fox u. **D. G. Riddick**, *Schwefel in Ölen.* Die Vff. haben den Schwefelgehalt einer Anzahl Öle dadurch bestimmt, daß dieselben durch einen schwimmenden Docht wie in einem Nachtlicht verbrannt wurden, wobei die Verbrennungsgase wie bei der Bestimmung des Schwefels im Leuchtgas aufgefangen wurden. Wenn das Öl nicht für sich gut brennt, wird es mit Kokosnußöl vermischt. Es enthält eine Gallone Öl folgende Mengen Schwefel in Grains: Rapsöl 10,0—17,4, Jambarapsöl 113,0, Leinöl Spur, Thran 2,3—3,1, Baumwollsamenöl Spur, Kokosnußöl 3,7, Leberthran 5,8, Olivenöl nichts, russische Mineralöle 10,3—20,6, amerikanische Mineralöle 8,1—16,3, schottisches Mineralöl für Ölgas 49,8. (Chem. News **71**. 296. 21/6.) BODL.

B. Lach, *Über Glycerinfabrikation.* Vf. giebt eine eingehende Darstellung der Fabrikation von Glycerin. Dieselbe läßt sich auszugsweise nicht wiedergeben. (Chem.-Ztg. **19**. 1182—83. 26/6.) MEYER.

Rationelle Bleichverfahren *in der Fettindustrie.* Die Bleichverfahren werden eingeteilt in Oxydationsmethoden und Absorptionsmethoden. In der vorliegenden Abhandlung werden besprochen die Luftbleiche, die Bleiche mit Wasserstoffsuperoxyd, mit Natriumsuperoxyd, mit Kaliumdichronat und H_2SO_4 oder HCl und dabei die technischen Einrichtungen dieser Verfahren und ihr technischer Wert erörtert. (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. **1895**. 20/6. Nr. 19. 1—3). FROMM.

Rationelle Bleichverfahren *in der Fettindustrie.* Im Folgenden werden noch als weitere Oxydationsverfahren, die Methode mit Kaliumpermanganat und H_2SO_4, die Bleiche mit Chlorkalk, mit Braunstein, mit unterchlorigsauren Salzen, mit HNO_3 und Nitraten besprochen. SO_2 ist nicht verwendbar. Die Methode von HERZOG beruht auf der Elektrolyse von Kochsalz, bei welcher das freiwerdende Chlor bleichend wirkt. Bei Mineralölen, Paraffin und Ceresin finden diese chemischen Methoden keine Anwendung. Hier wird mit Absorptionsmitteln, Knochenkohle, Kohle von bituminösen Schiefern, von Melasse, von Torf, Holzkohle, Bimsstein in Blut getränkt, Entfärbungspulver, Phosphorkohle, Kaolin und Thonerde gearbeitet. Hiervon werden hauptsächlich Knochenkohle und deren Surrogate, Entfärbungspulver, d. i. der Rückstand der Blutlaugensalzfabrikation und Phosphorkohle verwendet. Die Verwendung von Kaolin ist im Großen noch nicht durchgeführt. (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. **1895**. Nr. 20. 1—3. 5/6.). FROMM.

Karl Zulkowski, *Zur Chemie des Corallins und Fuchsins.* Die vor ca. 16 Jahren vom Vf. angestellten Unterss. des Corallins waren mit unreinem Phenol gemacht; ganz andere Ergebnisse sind jetzt bei Anwendung von reinem Phenol erhalten worden.

Darst. des Corallins: 1 kg Phenol wird mit 0,6 kg H_2SO_4 versetzt und d Mischung einige Stunden in einem geräumigen Kolben auf dem Wasserbade erh Dann werden 200 g wasserfreie Oxals. eingetragen und auf 120—125° am Rückfl kühler erhitzt, bis CO_2 und CO-Entw. nachgelassen hat; dieselbe Operation wird n zweimal mit je 200 g Oxals. wiederholt. Die fertige Schmelze wird mehrere M mit W. ausgekocht, bis die Waschlaugen, aus denen sich beim Abkühlen *Aurin* a scheidet, nur noch wenig gefärbt sind. Ausbeute 47%. — Trennung der Corall bestandteile. Das Corallin wird in NaOH-Lauge gelöst, und aus der Lsg. A durch Einleiten von CO_2 ausgefällt. Durch Umkrystallisieren aus viel sd. A. es gereinigt, Ausbeute 260 g aus 1 kg Phenol. Der früher beim Ausfällen mit S gewonnene zweite krystallinische Körper konnte nicht wieder erhalten werden. Neb prodd. des Corallins. Die bei der Aurinfällung zurückbleibende weinrote Mut lauge giebt mit HCl einen orangegelben Nd., welcher mit k. W. gewaschen und gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird. Derselbe besteht aus zwei gelben Farbst und zwei farblosen Körpern. Behufs Trennung derselben wird der Nd. in Na Lauge gel. und SO_2 eingeleitet, wobei anfangs Krystalle in grofsen Mengen, S der α-Substanz, ausfallen; aus der Mutterlauge scheidet sich ein zweiter farbl Körper, Sulfit der β-Substanz, in harzigen Kügelchen ab. Letzterer wurde früher beobachtet, ersterer nicht. Beide Körper werden aus ihren mit CO_2 behand alk. Lsgg. durch fraktioniertes Fällen mit HCl gereinigt; sie haben beide die $C_{19}H_{14}O_4$ und werden als α-, bezw. β-*Aurinoxyd* bezeichnet. Das α-Oxyd krystalli aus verd. A. mit $2H_2O$. Beide Verbb. werden von naszierendem H nicht angegr und geben mit Essigsäureanhydrid gut krystallisierende *Diacetate*. — Die zwei erwähnten, in den Aurin-Fällungslaugen enthaltenen gelben Farbstoffe lassen durch fraktioniertes Ausfällen der Laugen mit HCl isolieren. Setzt man anf nur so lange HCl zu, als die CO_2-Entw. dauert, so fällt in der Hauptsache nur der *Farbstoff*, welcher auch in den alkoh. Mutterlaugen der Aurinkrystallisation enthal ist, mit roten Flocken aus; dieselben werden durch Fällen ihrer alk. Lsg. Essigs. gereinigt und lösen sich in A. mit braungelber Farbe. Der Farbstoff phenolartigen Charakter, Zus. $C_{70}H_{18}O_4 + H_2O$; mit H reduziert, entsteht ein *f loser Körper* $C_{20}H_{18}O_4$. — Der *zweite Farbstoff* fällt aus den obigen Mutterla auf weiteren HCl-Zusatz bräunlich gelb (setzt man zu viel HCl hinzu, so fallen die Aurinoxyde aus); er läfst sich nicht krystallisieren, bildet eine harzige, grünl glänzende M. u. giebt mit Anilin die Azulinrk. Zus. wahrscheinlich $C_{22}H_{16}O_5 + H$ *Hydroprod.* $C_{22}H_{18}O_5$. — Unters. des käuflichen Corallins. Neben den S stanzen desjenigen Corallins, das aus reinem Phenol dargestellt war, wurden Handelsprod. noch andere durch fraktionierte Krystallisation aufgefunden. 1. *R* (entspricht dem früheren *Methylaurin*) $C_{24}H_{20}O_4 + H_2O$ hellrote Krystalle, geben Essigsäureanhydrid kein Acetylderivat, sondern fast *farblose Krystalle* der Zus. $C_{24}H$ (durch Oxydation). Rosol giebt reduziert *Leukorosol*, $C_{24}H_{22}O_4$, welches mit Es säureanhydrid k. *Leukaurin*, w. dagegen das *Triacetylprodukt*, $C_{25}H_{22}O_7$, eines Kör $C_{19}H_{16}O_4$ (Triacetylamin?) bildet. 2. *Kantharidengrüne Krystalle* der Zus. $C_{22}H_{18}O_4 + H$ 3. *Stahlblaue Nadeln* $C_{20}H_{16}O_5$. 4. *Tiefgrüne Krystalle* $C_{20}H_{16}O_4 + H_2O$. Alle d Verbb. entstehen auch bei Verarbeitung eines o-kresolhaltigen Phenols. — Unt suchung des Fuchsins. Käufliches „parafreies" Fuchsin wurde diazotiert verkocht, der ausgeschiedene, metallisch grüne Farbstoff mit Na_2CO_3-Lsg. behand wobei ein Teil sich nicht löste. Die filtrierte Lsg. giebt mit CO_2 einen braunen von *Methylrosol*, $C_{25}H_{22}O_4 + H_2O$ (aus A. krystall.). Die Verb. giebt ein *Hyd produkt* $C_{25}H_{24}O_4$ und wird durch Essigsäureanhydrid zu $C_{25}H_{24}O_7$ oxydiert. Aus Mutterlaugen der Methylrosolkrystallisation wurden noch grasgrüne Nadeln ei *zweiten Verbindung* $C_{23}H_{20}O_4 + H_2O$ gewonnen, die reduziert eine *Leukoverbind* $C_{23}H_{22}O_4$ gab. Der Farbstoff, welcher beim Behandeln des diazotierten Reaktio

prod. mit Sodalsg. zurückblieb, lieferte *schwärzlich-grüne Krystalle* unbekannter Konstitution $C_{21}H_{18}O_4$ (trocken), welche wahrscheinlich einem Rosanilingehalt des Fuchsins ihr Entstehen verdanken. (Monatshefte f. Chemie **16**. 358—403. 30/6. [9/5.*].) v. SODEN.

Wilfrid Irwin, *Die chemische Konstitution der Gasanreicherer und die Beziehung derselben zu ihrem Anreicherungswert.* Versetzt man ein durch Behandlung mit konz. H_2SO_4 von leuchtenden Bestandteilen befreites Kohlengas mit Benzol, so ist ein Zusatz von 0,018 g für 1 l nötig, ehe irgend eine Wirkung eintritt. Über diese Menge hinaus bewirkt ein Mehrgehalt von je 0,0034 g eine Erhöhung der Leuchtkraft um eine Kerze. Vom Heptan können 0,028 g zu 1 l zugesetzt werden, ohne daſs ein Leuchten der Flamme eintritt. Über diesen Betrag hinaus sind 0,0115 g im Liter für jede Kerze Leuchtkraft nötig. Daraus geht hervor, daſs die Leuchtkraft einer Flamme keineswegs dem Gehalt an Kohlenstoff in der Volumeinheit proportional ist. Wenn die gröſsere Fähigkeit des Benzols gegenüber dem Heptan, die Leuchtkraft der Flamme zu erhöhen, von dem gröſseren Wert des Verhältnisses von Kohlenstoff zu Wasserstoff abhängig wäre, so müſsten Toluol und Xylol, in denen dieser Wert kleiner ist als im Benzol, eine geringere Fähigkeit besitzen, die Leuchtkraft des Gases zu erhöhen. Es zeigte sich aber, daſs für die Erhöhung der Leuchtkraft um eine Kerze vom Benzol 0,0034 g, vom Toluol 0,0033 g und vom Xylol nur 0,0027 g zu 1 l Gas zugesetzt werden müssen. Vom Naphtalin genügen, nachdem 0,010 g zu dem der leuchtenden Stoffe beraubten Gase zugesetzt waren, ehe ein Leuchten eintrat, 0,0020 g für 1 l, um die Leuchtkraft um eine Kerze zu vermehren. Dies führt den Vf. zu der Annahme, daſs die Fähigkeit eines Stoffes, die Leuchtkraft des Kohlengases zu erhöhen, davon abhängt, wieviel Kohlenstoffatome nur an Kohlenstoff gebunden sind, wieviel an 1, 2 oder 3 Atome Wasserstoff. Aus den gefundenen Zahlen ergiebt sich, daſs ein Stoff, in dem alle C-Atome mit vier oder drei Atomen Wasserstoff verbunden sind, kein Anreicherer ist, daſs ein mit 2 Atomen Wasserstoff verbundenes C-Atom ein gewisses Anreicherungsvermögen besitzt, daſs das Anreicherungsvermögen der Gruppe CH zwei- bis dreimal so groſs ist, als das der Gruppe CH_2, und daſs das Anreicherungsvermögen des nur an andere Kohlenstoffatome gebundenen Kohlenstoffs zwei- bis dreimal so groſs ist als das der Gruppe CH. Versuche mit Phenanthren bestätigten dieses Ergebnis. Daſs Sauerstoff in der Verb. die Leuchtkraft sehr herabsetzt, ergab sich aus Versuchen mit Phenol, von welchem 0,0064 g im Liter nach dem Überschreiten des Punktes der ersten Wirkung nötig sind, um die Leuchtkraft um eine Kerze zu erhöhen. Einen sehr wesentlichen Einfluſs auf die Bestimmung des Anreicherungsvermögens eines Stoffes übt die Konstruktion des Brenners. Der in den Gasanstalten meist angewandte Argandbrenner giebt ganz andere Zahlen als der zumeist von den Konsumenten benutzte „Union jet“; gewisse Mischungen geben im Argandbrenner ein fast doppelt so starkes Licht als im Union jet, andere ein nur $^1/_6$ so starkes. Es müſste bei der Bestimmung der Leuchtkraft eines Gases und der Wirkung eines Anreicherungsmittels der Brenner benutzt werden, der hauptsächlich bei den Gaskonsumenten eingeführt ist. — Das Ergebnis seiner Versuche faſst der Vf. dahin zusammen, daſs Benzol der billigste Anreicherer für Gas zum Hausgebrauch ist, daſs Xylol und Toluol besser wirken würden, aber wegen ihrer geringen Flüchtigkeit nicht anwendbar sind, und daſs für die Straſsenbeleuchtung am besten Naphtalin beigemischt wird, welches durch die Wärme der Flamme verflüchtigt wird. Würden besondere Leitungen mit Wassergas für die Straſsenbeleuchtung angewendet, und das Gas mit Naphtalin carburiert werden, so würden die Kosten der Straſsenbeleuchtung auf ein Minimum herabgedrückt werden. (J. Soc. Chem. Ind. **14**. 546—51. 29/6. Manchester Section [24/5.*].) BODL.

Ch. Proteus Steinmetz, *Acetylen und Calciumcarbid.* Es werden die bekannten

Eigenschaften des Calciumcarbids, bezw. des Acetylens für Beleuchtungszwe sprochen. Mit Hilfe des Carbids würde theoretisch pro Kilowatt elektrischer E 750 Normalkerzen erhalten, also doppelt soviel als bei direkter Verwendu elektrischen Energie für Glühlichtbeleuchtung. Die praktische Ausbeute an liefert indessen kaum mehr Licht pro Kilowatt als direkte Glühlichtbeleuch (Elektrochem. Ztschr. **1895**. 82—84.) SCHMITZ-DUMO

Litteratur.

Dammer, Dr. O., Handbuch der chemischen Technologie unter Mitwirkung Direktor TH. BECKERT, Dr. BENDER, Dr. BENEDICT, Dr. BÖRNSTEIN, Dr. Ba Dr. BUNTROCK, Dr. HECHT, Dr. v. HELMONT, Dr. JURISCH, Dr. LANGE, Prof PRAUSNITZ herausgegeben. I. Band. XVI. und 920 SS. gr. 8°. Mit 191 Al Preis 24 M. — II. Band. XIII. und 766 SS. gr. 8°. Mit 235 Abb. Preis 2 Stuttgart 1895. FERDINAND ENKE.

Wiederum ein Sammelwerk im grofsen Stil, ins Leben gerufen von dem diese Art von Litteraturwerken sehr verdienten Herausgeber des „Handbuchs anorganischen Chemie", von welchem wir erst vor wenigen Monaten Gelege hatten, eine anerkennende Besprechung zu bringen (**95**. I. 459). Das ganze W soll fünf Bände umfassen. Von den bis jetzt vorliegenden zwei Bänden bes der erste die ganze chemische Grofsindustrie und alle Zweige der Technik, w anorganische Prodd. herstellen; der zweite umfafst die Hüttenkunde, also Gewinnung der Metalle und deren Legierungen. Soweit sich nach Durchsicht d beiden Bände beurteilen läfst, ist der Herausgeber dem Ziele, welches er sich ge — „ein Werk zu liefern, das nach Umfang und Preis die Mitte hält zwischen kleineren, meist einbändigen Lehrbüchern u. den grofsen, bändereichen, ausführli Werken über chemische Technologie, und welches sowohl dem Studierenden, der einzelne Gebiete der Technik tiefer eindringen will, als auch dem Praktiker, der s auf seinen eigenen und auf verwandten Gebieten näher orientieren und über einz Punkte nachlesen will, nützliche Dienste leistet" —, in anerkennenswerter Weise recht geworden. Der Leser findet eine eingehende Besprechung der technisch Operationen und Apparate, erläutert durch zahlreiche instruktive Abbildungen u Beigabe historischer Notizen über die Entwicklung der einzelnen Industriezwe eine ausführliche Beschreibung der Rohstoffe nach Vorkommen und Beschaffen sowie in besonderen Kapiteln die Eigenschaften der fertigen Produkte, deren Prüf und Verwendung. Auf die wirtschaftlichen Verhältnisse ist besonderer Wert gel

Die Verlagshandlung verheifst eine beschleunigte Fertigstellung der noch fehlen drei Bände, so dafs das ganze Werk im nächsten Jahre vollendet sein soll. W werden beim Erscheinen der folgenden Bände nochmals auf dasselbe zurückkomm K—n.

Jahn, Dr. Hans, Grundrifs der Elektrochemie. gr. 8°. X. und 311 S Wien 1895. ALFRED HOLDER. Preis 8 Mark.

Ein sehr zeitgemäfses Buch, welches bei der raschen Entwicklung der Elekt chemie einem allgemein gefühlten Bedürfnis entgegenkommt. Das Werk ist s theoretisch behandelt u. soll, wie der Vf. beabsichtigt, dem noch vielfach vorhande Mifstrauen der Chemiker gegen die physikalischen Methoden begegnen, indem darlegt, „dafs die physikalische Chemie unserer Tage und besonders die Elekt chemie die wichtigsten chemischen Probleme nicht allein zu lösen verspricht, sond bereits gelöst hat". Die Hauptabschnitte sind: 1. Die Grundgesetze der Elekt chemie; 2. die Theorie der elektrolytischen Dissociation und einige ihrer wichtig Folgerungen; 3. die Wandlungen der Energie bei elektrochemischen Vorgäng 4. die galvanische Polarisation; 5. Zersetzung der wichtigsten chemischen Ver durch den Strom und einige Anwendungen der Elektrolyse. K—n.

Bender, Dr. Adolf, Dozent an der Humbold-Akademie Berlin. Jahresrund schau über die chemische Industrie und deren wirtschaftliche Ver

hältnisse für das Jahr 1894. Ein übersichtlich geordneter Bericht über die Fortschritte der chemischen Grofs- und Kleinindustrie, sowie über analytische Methoden. II. Jahrgang. Unter Mitwirkung von Fachmännern herausgegeben. Mit 91 Abb. im Text. gr. 8°, 45 Bogen. Wien, Pest, Leipzig 1895. A. HARTLEBEN's Verlag. 18 Mark.

Über den Jahrgang I. der BENDER'schen Jahresrundschau ist **95**. I. 460 referiert worden. Die Einteilung des Stoffes in vier Bände, von denen jeder einzelne käuflich ist, geschah auch im vorliegenden Jahrgang in der für den I. Jahrgang gewählten Reihenfolge, so dafs auf das zitierte Referat hingewiesen werden kann. Ebenso ist die Disposition der Gegenstände die gleiche geblieben. Das günstige Urteil, welches dem I. Jahrgang gespendet werden konnte, kann auch über den vorliegenden Jahrgang gefällt werden. PROSKAUER.

Berendes, Dr. J., Apotheker. Der angehende Apotheker. Lehrbuch der pharmazeutischen Hilfswissenschaften zum Gebrauche für den Unterricht der Eleven. Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. Lieferung 1. Mit vielen Abb. im Text. 80 SS. Halle a. S. 1895. TAUSCH u. GROSSE. Lieferung à 1 Mark.

Über das Lehrbuch der Physik und Chemie, welches der Vf. für den Unterricht der pharmazeutischen Eleven herausgegeben hat, ist bereits **93**. II. 310 günstig geurteilt worden. Nunmehr liegt die erste Lieferung des zweiten Bandes vor, welcher die Botanik, Pharmakognosie u. spezielle Pharmazie umfassen soll. Die vorliegende Lieferung beginnt mit der Morphologie der Pflanzen, deren Anatomie u. Physiologie, und reicht bis zur Systematik. Die einfache und klare Darlegungsweise, die Auswahl und Anordnung des Materials, welche in der ersten Lieferung zum Vorschein kommen, lassen für das ganze Werk eine günstige Prognose aufstellen. Die Ausstattung, namentlich die Abbildungen sind trefflich gelungen. Letztere werden sicherlich neben der Darstellungsweise viel zum Verständnis der gebotenen Thatsachen beitragen. PROSKAUER.

Behrens, H., Professor an der polytechn. Schule in Delft, Anleitung zur mikrochemischen Analyse. Mit einem Vorwort von S. HOOGEWERFF, Prof. in Delft. Mit 92 Figg. im Text. 8°. XI und 324 SS. Hamburg und Leipzig 1895. LEOP. VOSS. Geh. Mark 6, geb. Mark 7.

Der durch sein Werk über „das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen" rühmlichst bekannte Vf. hat sich durch die Herausgabe des vorliegenden Buches ein neues grofses Verdienst erworben. Eine kurze Angabe des Inhaltes dürfte bereits genügen, um den Wert der BEHRENS'schen Anleitung zur mikrochem. Analyse, von der vorläufig der die anorganischen Verbb. behandelnde Teil vorliegt, darzuthun. Der erste Teil umfafst nach einem historischen Überblick über die Anwendung des Mikroskops für chemische Unterss. und neben einer Darlegung der Ziele und der Wichtigkeit der mikrochemischen Analyse die Beschreibung der für letztere notwendigen App., Reagenzien und Rkk. Diesem folgt im II. Teil: „Anwendung mikrochem. Rkk. für die Unters. gemengter Verbb.", der systematische Gang der Unters., welcher in die vorbereitende Prüfung u. Unters. auf nassem Wege zerfällt, ferner die Unters. von W., von Erzen, Aufsuchung von Edelmetallen und mikrochem. Unters. von Gesteinen. Dieser letztere Abschnitt beschäftigt sich u. a. mit der Unters. von Schliffen und gepulverten Proben. Die V. Unterabteilung ist den Legierungen gewidmet und behandelt, nach allgemeinen Bemerkungen über die Zurichtung der Proben, Härteprüfungen u. dgl. m., das Eisen, Kupfer-, Blei- und die Edelmetalle; den Schlufs hiervon bildet die Analyse einiger Verbb. mit seltenen Elementen.

Nach den von BEHRENS ausgearbeiteten Methoden bedarf der Chemiker nur eines Mikroskopes und eines Reagenzienkasten, um schnell u. mit grofser Sicherheit für das Resultat Gemenge zu analysieren, welche, wie HOOGEWERFF mit Recht anführt, auf dem gewöhnlichen analyt. Wege nur mit Aufwand von viel Mühe und Zeit entwirrt werden können. Dabei kommt man dort mit sehr geringen Mengen von Material aus, während hier sonst gröfsere Mengen davon erforderlich werden. Ein Hauptvorteil der Methode besteht in der Anlegung von Dauerpräparaten, die stets als Belegstücke dem Analysenprotokoll beigefügt werden können.

Hervorgehoben zu werden verdient schliefslich aber doch noch der enorme pädagogische Nutzen, welchen die mikrochemischen Methoden für den angehenden Analytiker mit sich bringen, da derselbe durch sie u. a. zu ungleich vorsichtigerem Operieren und zu schärferem Beobachten gezwungen wird als sonst.

Schon diese wenigen herausgegriffenen Gesichtspunkte mögen die Wichtigkeit der Mikrochemie darthun. Überzeugt von derselben wird besonders derjenige sein, der die klaren Darlegungen des Vfs. studiert.

Die Ausstattung des Werkes, welches warm empfohlen werden mufs, ist eine vorzügliche zu nennen. PROSKAUER.

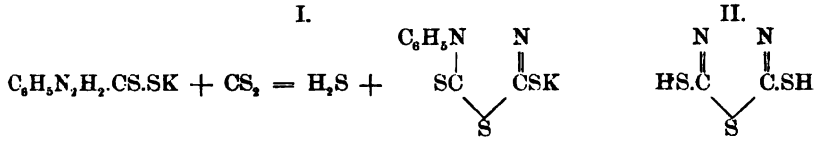
Baumhauer, Dr. H., Die Resultate der Ätzmethode in der krystallographischen Forschung, an einer Reihe von krystallisierten Körpern dargestellt. Mit 21 Textfiguren und einer Mappe mit 48 Mikrogrammen in Lichtdruck. Leipzig 1894. W. Engelmann. Preis 16 Mark.

Der Text zu den vorzüglich ausgeführten Mikrogrammen bietet sowohl Neues wie die Resultate älterer Unterss. Für den Chemiker ist besonders die Erörterung der Frage interessant, in welcher Beziehung die mit dem nämlichen Ätzmittel erhaltenen Ätzfiguren isomorpher Körper zu einander stehen. Wenn die Ätzfiguren durch einfache Auflösung entstehen, so sei zu erwarten, dafs bei isomorphen Körpern die auf den entsprechenden Flächen unter sonst gleichen Bedingungen hervorgerufenen Ätzfiguren von gleicher oder doch sehr ähnlicher Ausbildung sein werden. Wenn dagegen die Ätzfiguren durch irgend welche chemische Einw. entstehen, so sei vorauszusetzen, dafs bei isomorphen Körpern, die durch dasselbe Ätzmittel und unter gleichen sonstigen Bedingungen (in bezug auf Temperatur, Konzentration, Dauer) erhaltenen Ätzerscheinungen in dem Mafse von einander abweichen werden, als die einander vertretenden Komponenten der betreffenden Substanzen in ihrem chemischen Verhalten von einander verschieden sind. Die Salze KH_2PO_4, $(NH_4)H_2PO_4$, $KH_2As_2O_4$ und $(NH_4)H_2As_2O_4$ sind nach dem Vf. nicht, wie bisher angenommen, quadratisch holoëdrisch, sondern nach Form und Lage der Ätzfiguren auf den Prismenflächen der sphenoïdisch-hemiëdrischen Abteilung des quadratischen Systems zuzurechnen; noch weniger symmetrisch dürften die Ammoniumsalze sein. — Im speziellen Teile werden Kryolith, Apatit, Zinnwaldit, schwefelsaures Strychnin, schwefelsaures Nickeloxydul (quadratisch), Dolomit, Magnesit und Siderit, Nephelin, Datolith, Leucit und Boracit behandelt und deren Ätzfiguren mit Hilfe der Mikrogramme erläutert. (Jahrb. f. Mineral. **1895**. I. 442—47. Ref. BRAUNS.) HAZARD.

Patente.

A. Wohl, Berlin, *Reduktion von aromatischen Nitroverbindungen zu Azo-, Axo- und Hydrazoverbindungen.* Bei der Reduktion von aromatischen Nitroverbb. zu Hydrazoverbb. in alk. Lsg. behufs Gewinnung von Benzidinen läfst sich an Stelle des bisher verwendeten, verhältnismäfsig teuren Zinkstaubes, der verloren geht, fein verteiltes Blei verwenden, welches in alk. Lsg. auf Nitroverbb. wie Zinkstaub wirkt, wenn auch etwas träger; es ist bei Verwendung des Bleies statt Zink unter sonst gleichen Umständen längere Erhitzungsdauer oder stärkeres Alkali erforderlich. Die Verwendung von Blei für diesen Zweck hat den wesentlichen technischen Vorteil, dafs das Blei aus salzsaurer Lsg. (bezw. als festes Chlorid) durch Eisen als Metallschwamm gefällt und so fast kostenlos in unmittelbar verwendbarer Form wiedergewonnen werden kann. (Patentbl. **16**. 479. DRP. 81 129. 11/7. 93.)

M. Busch, Erlangen, *Darstellung von Thiobiazolderivaten.* Nach E. FISCHER (LIEBIG's Annalen **190**. 114) entsteht bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff auf Phenylhydrazin das Phenylhydrazinsalz der Phenylsulfocarbazins., $(C_6H_5N_2H_3.CS.SH)$, $C_6H_5N_2H_3$. Bei Gegenwart von alkoh. Kali und bei längerem Erhitzen verläuft diese Rk. gemäfs vorliegender Erfindung in der Weise, dafs sich zunächst das Kaliumsalz der Phenylsulfocarbazins. und aus diesem durch Einwirkung eines zweiten Moleküls Schwefelkohlenstoff das Kaliumsalz einer stark sauren Verb., des Phenyldithiobiazolonsulfhydrats, bildet (I).



Das Kaliumsalz krystallisiert aus A. in langen, glänzenden Nadeln. Aus seiner wss. Lsg. entstehen mit Metallsalzen charakteristisch gefärbte Ndd; auf Zusatz von Mineralss. fällt das freie Sulfhydrat in glänzenden, weifsen Nädelchen aus, die sich an der Luft bald gelb färben. Aus dem freien Hydrazin und Schwefelkohlenstoff entsteht unter denselben Bedingungen das Thiobiazoldisulfhydrat (II), welches aus A. in gelben, derben Kryställchen vom F. 168° krystallisiert und ebenfalls gefärbte Metallverbb. liefert.

Die Thiobiazolderivate sollen zu medizinischen Zwecken Verwendung finden. (Patentbl. **16**. 443. DRP. 81 431. 3/6. 94.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Alkali-, bezw. Erdalkalisalzen primärer aromatischer Nitrosamine.* Zur Darstellung von Nitrosaminen primärer aromatischer Amidokörper kann man bei gewissen Diazoverbb. an Stelle der Ätzalkalien oder alk. Erden nach dem Verf. des Patentes Nr. 78 874 auch k. oder h. Lsgg. von kohlensauren Alkalien für die Umwandlung in die entsprechenden Nitrosamine verwenden. Besonders leicht vollzieht sich die Umwandlung in Lsgg. kohlensaurer Alkalien bei solchen Diazo- und Tetrazoverbb., welche von Amidoverbb. abstammen, deren basischer Charakter durch den Eintritt einer oder mehrerer Nitrogruppen oder Halogene oder auch durch den gleichzeitigen Eintritt beider abgeschwächt ist. Dargestellt wurden auf diese Weise das p-Nitrophenylnitrosamin aus p-Nitranilin und das p-Dichlorphenylnitrosamin aus p-Dichloranilin. (Patentbl. **16**. 441. DRP. 81 134. 21/1. 94. — I. Zus.-Pat. zu 78 874. 22/10. 93.; vgl. C. **95**. I. 575.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rhein, *Darstellung von Nitrosaminen primärer aromatischer Amidoverbindungen und von deren Salzen.* Nach dem Verfahren des Hauptpatentes können

I. auch die Sulfo- oder Carboxylderivate derjenigen primären Basen, welche eine oder mehrere Nitrogruppen oder mehrere Halogene oder beide Arten von Gruppen gleichzeitig enthalten, sowie die Tetrazoverbb. von in analoger Weise substituierten Diaminen auf die im Hauptpatent beschriebene Weise in entsprechende Nitrosaminsalze übergeführt werden. — II. Ferner wurde gefunden, dafs nicht blofs die unter I erwähnten primären Basen, bezw. Derivate derselben, sondern auch andere aromatische Amidoverbb. durch Behandlung mit Alkalien in Nitrosamine, bezw. deren Salze übergeführt werden können. Der Unterschied in der Behandlung solcher Amidoverbb. von den oben und im Anspruch 2 des Hauptpatentes genannten Basen und deren Derivaten besteht im wesentlichen darin, dafs letztere schon in der Kälte in Nitrosamine übergehen, während bei ersteren erhöhte Temperatur zu Hilfe genommen werden mufs. Dargestellt wurden die Salze der o-Nitrophenylnitrosamin-p-sulfos., der m-Nitrophenylnitrosamin-p-carbons. und des m-Dinitrodiphenyldinitrosamins, des Phenylnitrosamins, o-Tolylnitrosamins, p-Tolylnitrosamins, p-Methoxyphenylnitrosamins, α-Naphtylnitrosamins, p-Bromphenylnitrosamins, der p-Carbons. und der p-Sulfos. des Phenylnitrosamins, der p-Sulfos. des Naphtylnitrosamins, des Benzolazophenylnitrosamins und des Diphenyldinitrosamins. Allen diesen Nitrosaminsalzen ist gemeinsam, dafs sie, mit Mineralss. übersättigt, in Diazoverbindungen übergehen. (Patentbl. **16**. 441. DRP. 81 202. 28/11. 93. — II. Zus.-Pat. zu 78 874. 22/10. 93.; vgl. C. **95**. I. 575 und I. Zus.-Pat. zu 81 134 vorstehend.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Nitrosaminen primärer aromatischer Amidoverbindungen und von deren Salzen.* In dem in Anspruch 1, 2 und 3 des Hauptpatentes und in Anspruch 1 des Zusatzpatentes Nr. 81 134 beschriebenen Verfahren lassen sich auch die Diazoverbb. der nachgenannten, durch eine oder mehrere Nitrogruppen oder mehrere Halogene oder beide

Gruppen zugleich substituierten Basen verwenden. Als Basen, deren Diazoverbb. leicht in Nitrosamine übergehen, werden angeführt: Das o- und m-Nitranilin, die Mononitro-o- und p-Toluidine, die Nitronaphtylamine $\alpha_1\,\alpha_2$, $\alpha_1\,\alpha_4$, die Nitroamidophenoläther $OR:NO_2:NH_2 = 1:3:4$, das Dinitranilin $NH_2(NO_2)_2 = 1:2:4$, die Pikramins., die Dichloraniline, die Trichloraniline $NH_2:Cl_3 = 1:2:4:5$ und $1:2:4:6$, das Dichlor-α-naphtylamin $NH_2:Cl_2 = \alpha_1\,\beta_1\,\alpha_2$, das Dichlor-$\beta$-naphtylamin $NH_2:Cl_2 = \beta_1\,\alpha_1\,\alpha_4$, die Dibromaniline $NH_2:Br_2 = 1:2:4$ und $1:2:5$, das s-Tribromanilin, die Dibromamidophenoläther $OR:NH_2:Br_2 = 1:4:2:6$, das Dibrom-α-naphtylamin $NH_2:Br_2 = \alpha_1\,\beta_1\,\alpha_2$, das Chlornitranilin $NH_2:NO_2Cl = 1:2:4$ und das Bromnitranilin $NH_2:NO_2:Br = 1:2:4$. Die Überführung der Diazoverbb. aller dieser Basen in Nitrosamine vollzieht sich bei Anwendung von Natronlauge schon bei Temperaturen von 10—15°; bei Anwendung von Soda ist eine Erhöhung der Temperatur auf 40—50° zur Beschleunigung der Rk. vorteilhaft. Die Umwandlung verläuft stets glatter bei Anwendung von Ätzalkalien als bei Anwendung der Carbonate. (Patentbl. **16**. 441. DRP. 81 203. 16/2. 94. — III. Zus.-Pat. zu 78 874. 22/10. 93.; vgl. C. **95**. I. 575 und II. Zus.-Pat. zu 81 202 vorstehend.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Nitrosaminen primärer aromatischer Amidoverbindungen und von deren Salzen.* In dem Verf. des Hauptpatentes zur Herstellung von Nitrosaminen können auch die Nitrosoverbb. der Säureanilide ein- und zweibasischer SS. verwendet werden, indem dieselben bei geeigneter Behandlung das Säureradikal abspalten und in Diazoverb., bezw. Nitrosamine übergehen. 1 Gewichtsteil des Nitrosoacetanilids z. B. wird, mit W. befeuchtet, in 60 Gewichtsteile Kalilauge von 70% eingerührt und auf eine Temperatur von ca. 120° erhitzt, bis eine in W. gelöste Probe mit einer Lsg. von β-Naphtolnatrium keinen Farbstoff mehr giebt. In diesem Beispiel kann mit gleichem Erfolg die Nitrosoverb. des Acetanilids durch diejenige des Formanilids, des Oxanilids, des Benzanilids oder des Carbanilids, welche bei der Einw. salpetriger S. auf eine Lsg., bezw. Suspension von Carbanilid in Eisessig erhalten wird, ersetzt werden. Verwendet man die Nitrosoverb. der Säurederivate des o-Toluidins, p-Toluidins, p-Anisidins und des α-Naphtylamins, so erhält man die Nitrosamine der entsprechenden Basen. (Patentbl. **16**. 442. DRP. 81 204. 6/3. 94. — IV. Zus.-Pat. zu 78 874. 22/10. 93.; vgl. C. **95**. I. 575 und III. Zus.-Pat. zu 81 203 vorstehend.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung der α_1-α_4-Dioxynaphtalin-α_2-β_1-disulfosäure.* Wird die α_1-Naphtylamin-α_2-α_4-disulfos., die nach der in der Patentschrift Nr. 40 571 enthaltenen Vorschrift durch Sulfierung der α_1-α_4-Naphtylaminsulfos. erhalten wird, mit Sulfierungsmitteln behandelt, so tritt eine weitere Sulfogruppe in die β_1-Stellung. Die so erhaltene Naphtsultamdisulfos. läfst sich durch Behandeln mit Ätznatron unter geeigneten Bedingungen in α_1-α_4-Dioxynaphtalin-α_2-β_1-disulfos. überführen. In saurer Lsg. mit Chromaten behandelt, verwandelt sie sich schon in der Kälte in einen intensiv schwarzen Farbstoff, der auf Wolle fixiert werden kann. Die S. läfst sich infolge dieser Eigenschaft auch unmittelbar zum Schwarzfärben der Wolle verwenden, da man die Oxydation auf der Faser ausführen kann. (Patentbl. **16**. 443. DRP. 81 282. 21/11. 93.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung einer β-Amidonaphtoldisulfosäure.* Durch die Unterss. von ARMSTRONG und WYNNE ist bekannt geworden, dafs beim Behandeln von β_1-Naphtylamin-α_2-sulfos. mit rauchender Schwefels. in der Kälte zwei isomere β-Naphtylamindisulfoss. entstehen. Durch energischere Behandlung mit sulfierenden Agenzien läfst sich ein weiteres, bisher unbekanntes Sulfierungsprod. erhalten, das eine β-Naphtylamintrisulfos. darstellt. Man kann dabei sowohl von der β-Naphtylaminmonosulfos. ausgehen, als auch von einer der beiden Disulfoss.; in allen Fällen entsteht ein einheitliches Prod. Daraus folgt, dafs die neue Naphtylamintrisulfos. die Konstitution β_1-α_1-α_2-β_4 besitzt. Aus dieser Naphtylamintrisulfos. erhält man beim Verschmelzen mit Alkalien eine neue wertvolle Amidonaphtoldisulfosäure. Die Operation des Verschmelzens kann mit Ätznatron oder Ätzkali in offenen oder geschlossenen Gefäfsen bei 160—250° erfolgen. (Pbl. **16**. 441. DRP. 80 878. 27/9. 93.)

Schlufs der Redaktion: den 23. Juli 1895.

Chemisches Central-Blatt.

1895 Band II. Nr. 7. 14. August.

Organische Chemie.

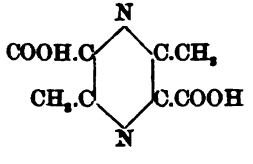
Thomas Purdie und **J. Wallace Walker**, *Darstellung der aktiven Milchsäuren und die Drehung ihrer Metallsalze in Lösung.* (J. Chem. Soc. London **67**. 616—40. — C. **95**. II. 157.) HESSE.

Crum Brown u. **Robert Fairbairn**, *Notiz über die Einwirkung von Natriummerkaptid auf Dibrommalonsäureester.* Die Einw. von Natriummerkaptid auf das Dibromid verläuft wider Erwarten nach der Gleichung:

$$2C(Br)_2(COOC_2H_5)_2 + 4NaSC_2H_5 = (COOC_2H_5)_2.C:C(COOC_2H_5)_2 + 2(C_2H_5S)_2 + 4NaBr,$$

indem dabei der *Dicarbintetracarbonsäureäthylester*, F. 57°, von CONRAD u. GUTHZEIT und Äthyldisulfid entstehen. (Sep. vom Vf.; Proceedings of the Royal Society of Edinburgh 383—84. 18/3.) FROMM.

Georg Kalischer, *Zur Konstitution der Isonitrosoketone.* Vf. hat die von CLAISEN und MANASSE aus Methylpropylketon, Amylnitrit und HCl erhaltene Isonitrosoverb. reduziert und von dem erhaltenen salzsauren Amidomethylpropylketon Derivate dargestellt (vergl. **94**. I. 997). Dieselben zeigen dieselben FF. etc. wie die analogen Körper aus dem angeblich Isomeren, welches durch Reduktion der aus Äthylacetessigester erhaltenen Isonitrosokörper von GABRIEL und PINKUS (**94**. I. 997) gewonnen war. Es haben hiernach die beiden auf verschiedenen Wegen dargestellten *Isonitrosomethylpropylketone* die gleiche Konstitution $CH_3.CH_2.C(NOH).COCH_3$, welche Annahme durch Überführung beider Ketone in Dimethyldiäthylpyrazin und Oxydation des letzteren zu *Dimethylpyrazindicarbonsäure*:



noch bestätigt wurde. — Wenn man das Dimethyldiäthylpyrazin (1 Mol.) mit viel Permanganat (12 Mol.) kocht, so bildet sich wahrscheinlich die entsprechende *Pyraxintetracarbonsäure* (Analyse des Ag-Salzes stimmt annähernd), während bei schwächerer Oxydation (8 Mol. Permanganat) die *Pyraxindicarbonsäure* entsteht. Diese letztere S. wird durch Zers. ihres Ag-Salzes mit HCl, Eindampfen der sauren Lsg. im Vakuum in rhombischen Prismen oder Nadeln mit $2H_2O$ erhalten und durch Überführung in ihren *Diäthylester* (Erhitzen des Ag-Salzes mit 1,5 Teil JC_2H_5 und 1 Teil trocknen Ä. auf 100°) und Verseifen desselben gereinigt. F. 197—200°, aus sd. W., F. der früher von WLEUGEL dargestellten Säure, 201°. — Die aus Methyläthylketon, Amylnitrit und HCl gewonnene *Isonitrosoverbindung* zeigte gleichfalls denselben F. 74° (aus Chlf.) wie das aus Methylacetessigester hergestellte *Isonitrosomethyläthylketon*, so daſs auch diesen zwei Verbb. die gleiche Formel $CH_3.C(NOH).CO.CH_3$ zukommen dürfte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1513—19. 15/7. [25/6.] Berlin. I. Univ.-Lab.) V. SODEN.

Georg Kalischer, *Eine Darstellungsweise des Diamidoacetons.* Zu einer Lsg. von 135 g $SnCl_2$ in 180 ccm HCl (D. 1,19) werden langsam unter heftigem Schütteln

und guter Kühlung 11,6 g *Diisonitrosoaceton* (dargestellt nach v. PECHMANN aus Acetondicarbons. u. $NaNO_2$ in saurer Lsg.) eingetragen; allmählich, innerhalb zweier Tage, scheidet sich das *Zinndoppelsalz* des *Diamidoacetons*, $C_3H_8N_2O.2HCl.SnCl_2$, ab, welches abgesaugt und mit HCl gewaschen wird. Durch Einleiten von H_2S in die h. wss. HCl-haltige Lsg. desselben, Eindampfen des Filtrats im Vakuum und Umkrystallisieren aus W. gewinnt man das *HCl-Diamidoaceton*, $C_3H_8N_2O.2HCl + H_2O$, in glänzend weifsen Krystallen. Dieselben geben mit FEHLING'scher Lsg. ein braunschwarzes, noch zu untersuchendes Reduktionsprod. Pikrat: gelbe Nadeln. — Wenn man 2,53 g HCl-Diamidoaceton in wss. Lsg. mit 4,62 g fein geschlämmtem $AgNO_2$ versetzt, so scheidet sich AgCl ab und es beginnt bald lebhafte N-Entw. (Kühlen anfangs, dann Erwärmen). Aus der Lsg. konnte das gebildete *Dioxyaceton* $CH_2OH.CO.CH_2OH$ nicht isoliert, sondern nur dessen *Osazon*, $C_{15}H_{16}N_4O$, F. 131°, dargestellt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1519—22. 15/7. [25/6.] Berlin. I. Univ.-Labor.) v. SODEN.

C. Tanret, *Über die molekularen Modifikationen der Zuckerarten.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 728—35. [20/7.*] — C. **95**. II. 213.) HESSE.

C. J. Lintner und **D. Düll**, *Über den Abbau der Stärke durch die Wirkung der Oxalsäure.* Anschliefsend an die früheren Unterss. über den Abbau der Stärke mittels Diastase (**94**. I. 22) wurde die Stärke durch Oxals. abgebaut. Wenn auch die Spaltung sehr ähnlich der früheren verläuft, und die korrespondierenden Prodd. beider Verff. nicht zu unterscheiden sind, so ist ein bemerkenswerter Umstand der, dafs bei der Säurespaltung zuletzt *Isomaltose* u. *Dextrose*, anstatt Maltose, auftreten; es werden erhalten bei:

Spaltung mit Oxalsäure:	Spaltung mit Diastase:
Amylodextrin.	*Amylodextrin.*
Erythrodextrin I.	*Erythrodextrin I.*
Erythrodextrin IIα.	—
Erythrodextrin IIβ.	—
Achroodextrin I.	*Achroodextrin I.*
Achroodextrin II.	*Achroodextrin II.*
Isomaltose.	*Isomaltose.*
Dextrose.	*Maltose.*

Die beiden neuen Erythrodextrine IIα und IIβ konnten trotz nochmaliger Unters. in den Diastasespaltungsprodukten nicht aufgefunden werden, wohl aber das Achroodextrin II (MITTELMEIER will neuerdings zwei Erythrodextrine durch Diastase gewonnen haben). Die beiden Erythrodextrine IIα und IIβ haben die Zus. $(C_{12}H_{20}O_{10})_9 + H_2O$, $[\alpha]_D$ = 194° und unterscheiden sich hauptsächlich dadurch, dafs das α-Prod. mit verd. J-Lsg. und H_2SO_4 eine rotbraune, mit konz. J-Lsg. eine blaue Rk. giebt, während das β-Prod. nur rotbraune J-Rk. liefert. Ersteres bildet aufserdem leicht Sphärokrystalle, letzteres nicht. — Die Gewinnung der verschiedenen Spaltungsprodd. war teilweise die gleiche wie bei den früheren Verss. — Eine bequeme Darstellungsweise krystall. Dextrose ist folgende: 100 g Kartoffelstärke werden mit 500 ccm W. und 2 g Oxals. verkleistert u im Dampftopf auf drei Atmosphären eine Stunde erhitzt. Nach dem Neutralisieren mit $CaCO_3$ wird das Filtrat mit Tierkohle entfärbt und zur Sirupskonsistenz eingedampft. Die nach einiger Zeit daraus krystallisierende Dextrose wird aus 80%igem A. umkrystallisiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1522—31. 15/7. [17/6.].) v. SODEN.

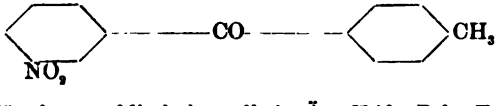
Augustus E. Dixon, *Substitutionsderivate des Harnstoffes und Thioharnstoffes.* (J. Chem. Soc. London 556—65. — C. **95**. II. 213.) HESSE.

Augustus E. Dixon und **Robert Elliot Doran**, *Derivate der Succinyl- und Phtalyldithiocarbimide.* (J. Chem. Soc. London **67**. 565—75. — C. **95**. II. 159.) HESSE.

F. Kehrmann und **M. Tikhvinsky**, *Nitrotoluhydrochinon.* Bei der Nitrierung des Diacetyltoluhydrochinons entsteht neben dem von KEHRMANN und BRASCH beschriebenen Monoacetyldinitrotoluhydrochinon ein *Monoacetylmononitrotoluhydrochinon*, welches in den Chloroformmutterlaugen bleibt. Das aus den Mutterlaugen erhaltene Gemenge beider wird in wenig A. gel., mit einem Überschufs von Natriumacetat versetzt und mit viel W. verd. Der Dinitrokörper bleibt alsdann als Natriumverb. in Lsg., während der Mononitrokörper ausfällt. Der letztere bildet citronengelbe Nadeln aus Lg., schm. bei 118—120°, ist ll. in A., Chlf. und Benzol und wird durch konz. NaOH in alkoh. Lösung verseift unter Bildung von *Nitrotoluchinon*, F. 122—124°, welches aus Lg. in der Farbe des Kaliumdichromats, aus A. wasserfrei krystallisiert, während das Dinitrotoluchinon mit $1 H_2O$ krystallisiert. Mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat gekocht, verwandelt sich die Mononitroverb. in ein Diacetylderivat, F. 101—104°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1542—43. 15/7. [15/6.] Genf. Universitäts-Laboratorium.) FROMM.

E. Böhm, *Über zwei verschiedene Formen des Diacetylthymochinondioxims.* Vf. will die von KEHRMANN (**94**. I. 506) vorausgesagten stereoisomeren vier *Diacetylthymochinondioxime* aufsuchen. Bei der Acetylierung von Thymochinondioxim mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat werden in der That zwei Formen, Nadeln u. Blättchen aus Lg., beobachtet, welche aber beide bei 110° schm. Vf. glaubt, dafs die unbeständigeren Nadeln in die beständigeren Blättchen durch Erwärmen übergehen. Durch Jod in Lg. wird die Substanz nicht verändert, aus der Lsg. krystallisieren aber nur Blättchen. Durch Erhitzen auf 150°, besser durch Behandlung mit Jod in alkoh. Lösung, wird die Verb. in *Monoacetylthymochinondioxim*, l. in verd. NaOH, übergeführt. Vf. glaubt, dafs A. und Jod die Bildung von HJ veranlassen, welch' letztere die Abspaltung des Acetylrestes bewirkt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1547—49. 15/7. [1/7.] Genf. Univ.-Lab.) FROMM.

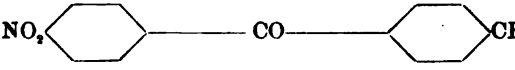
H. Limpricht, *Mitteilungen über einige Ketone.* Nach der FRIEDEL u. CRAFTS'schen Methode wurden vom Vf. und Mitarbeitern (s. u.) Ketone dargestellt und bearbeitet. Zur Darst. der Ketone wurde das Chlorür mit dem KW-stoff (berechnete Menge) vermischt, das mehrfache Volum CS_2 hinzugesetzt und dann auf einmal die ganze Menge $AlCl_3$ (etwas weniger als das Chlorür) eingetragen. Nach dem Erwärmen (8—12 Stdn.) scheidet sich über Nacht ein Harzkuchen ab. Die CS_2-Lsg. giebt, abdestilliert, einen geringen Rückstand, der, wie der Harzkuchen, mit W. zersetzt wird. Das Keton wird durch Auswaschen mit W. und Umkrystallisieren aus A. gereinigt. a. *m-Nitrophenyltolylketon*, $(NO_2)C_6H_4—CO—C_6H_4.CH_3$, von H. LIMPRICHT und M. LENZ. Das m-Nitrophenyltolylketon:



(F. 111°, weifse Blättchen, sublimierbar; ll. in Ä., Chlf., Bzl., Eg., h. A.), erhalten aus dem Chlorür der m-Nitrobenzoës. und Toluol, liefert u. a. folgende Derivate: 1. Monochlorderivat, $C_{14}H_{10}ClNO_3$ (F. 96°, weifse Krystalle aus Ä.). — 2. Monobromderivat, $C_{14}H_{10}BrNO_3$ (F. 116°, weifse Nadeln aus A.). — 3. Sulfos., $C_{14}H_{10}(NO_2)O.SO_3H.3H_2O$ (F. 215°, wasserfrei; F. 140°, wasserhaltig; wasserhelle, rhomb. Tafeln; an der Luft verwitternd; ll. in W.), mittels rauchender Schwefelsäure. — 4. Dinitrophenyltolylketon, $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O$ (F. 125°, weifse Schuppen). — 5. Trinitrophenyl-

tolylketon, $C_{14}H_9(NO_2)_3O$ (F. 165°, mikroskopische, weiße, sechsseitige Prismen). 6. *Oxyazophenyltolylketon*, $C_7H_7.CO—C_6H_4—N—O—N—C_6H_4—CO.C_7H_7$ (F. 1 gelbe Krystalle aus A.), durch Erwärmen des Nitroketons mit weingeistigem Kali. 7. *m-Amidophenyltolylketon*, $NH_2—C_6H_4—CO—C_7H_7$ (F. 111°, bernsteinfarbene S aus A.; ll. in A., Ä., SS.), aus dem Nitroketon mittels $SnCl_2$; giebt das *HCl-S* $C_{14}H_{13}NO.HCl$ (F. 198°, Nadeln, ll. in W., A.), das *Sulfat*, $(C_{14}H_{13}NO)_2H_2SO_4$ (F. 1 weiße Nadeln aus heißem W.), die *Acetylverbindung*, $C_7H_7—CO—C_6H_4.NH(C_2H$ (F. 139°, weiße Prismen aus A.), das *Ketoxim*, $NH_2.C_6H_4—C(NHO)—C_7H_7$ (F. 1 weiße, mikroskopische Prismen aus sd. A.). — 8. m-Nitrobenzoylbenzoësäure, $C_6H_4—CO—C_6H_4.CO_2H$ (F. 242°, rhombische Tafeln aus h. A., h. Ä.; sublim erhalten durch Oxydation des Nitroketons mittels Chroms., liefert u. a. das Kal salz, $NO_2.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2K$ (weiße Nadeln; ll.), das Chlorür, $NO_2.C_6H_4.CO.C_6$ COCl (F. 94°, weiße Krusten aus Benzol), das Amid, $NO_2.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO.N$ (F. 204°, Tafeln aus verd. A.). — 9. *m-Amidobenzoylbenzoësäure*, $NH_2.C_6H_4.CO.C_6$ $CO_2H + H_2O$ (F. 145° unter Aufschäumen; Krystallkrusten aus A.; l. in h. A., verd. SS., Alkalien), erhalten aus der Nitros. mittels $SnCl_2$, giebt das *salz* *Salz* $C_{14}H_{11}NO_3.HCl$ (F. etwas über 250°, Nadeln). — 10. m-Nitrophenylphenyl tolyldiketon, $NO_2.C_6H_4—CO—C_6H_4—CO—C_6H_4.CH_3$ (F. 210°, farblose Blättchen, in h. Bzl.), erhalten aus dem Chlorür der Nitrobenzoylbenzoës. und Toluol mit $AlCl_3$. — 11. m-Nitrobenzoylbenzoylbenzoësäure, $NO_2.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO$ (F. 276°, haarförmig gekrümmte, feine Nadeln aus heißem A.), aus dem Keton mittels Chromsäure.

b. *p-Nitrophenyltolylketon*, $NO_2.C_6H_4—CO—C_6H_4.CH_3$, von E. Samietz. p-Nitrophenyltolylketon:



(F. 122—124°, weiße, flache Nadeln, l. in A., Ä., CS_2, Chlf., Bzl., Eg.) und dessen Derivate wurden wie die entsprechenden Verbb. des m-Nitrophenyltolylketons dargestellt. — Derivate: 1. Dinitroderivat, $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O$ (F. 127°, gelbliche Schuppen aus A.). — 2. Trinitroderivat, $C_{14}H_9(NO_2)_3O$ (F. 159°, gelbbräunliche, durchscheinende Blättchen aus Bzl.). Von Zincke, Milne und Plascuda untersuchte Nitrophenyltolylketone scheinen mit den hier beschriebenen zum Teil identisch zu sein. — 3. *p-Amidophenyltolylketon*, $NH_2.C_6H_4.CO.C_7H_7$ (F. 179°, spießige Krystalle aus B ll. in A., Chlf., CS_2; wl. in Lg.), aus dem Nitroketon mittels $SnCl_2$, giebt das *Sul* $[C_{14}H_{13}NO]_2.H_2SO_4$ (F. 210—216° unter teilweiser Zers.; perlmutterglzde. Blättch l. in A.), die *Acetylverbindung* $(C_2H_3O)NH.C_6H_4.CO.C_7H_7$ (F. 155°, gelblichweiß Schüppchen aus Ä.). — 4. *Diamidophenyltolylketon*, $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O$ (F. 178°, gel Tafeln aus A.), aus der Dinitroverb. mittels $SnCl_2$. — 5. *Triamidophenyltolylket* $C_{14}H_9(NH_2)_3O$ (F. 199°, weiße Nadeln aus h. W.; an der Luft sich bräunend), a der Trinitroverb. — 6. *Oxyphenyltolylketon*, $(HO).C_6H_4.CO.C_7H_7$ (F. 160°, weiße Nade aus h. W.), aus dem Amidoketon durch Diazotieren u. Kochen mit W. — 7. *Ketoxi* $NO_2.C_6H_4.C(NOH).C_7H_7$ (F. 145°, Nadeldrusen, ll. in A., Ä., Bzl.; l. in Lg.), a dem Nitroketon mittels salzsaurem Hydroxylamin, Soda u. A. bei 150°. — 8. *Phen hydraxon*, $NO_2.C_6H_4.C(C_6H_5N_2H).C_7H_7$ (F. 154°, scharlachrote, glänzende Nadeln a A.), mittels Phenylhydrazin. — 9. *Phenylhydraxon* des *Amidoketons*, $NH_2.C_6H_4$ $(C_6H_5N_2H).C_7H_7$ (F. 163°, braunrote, glänzende Rhomben aus A.). — 10. p-Nitr benzoylbenzoësäure, $NO_2.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H$ (F. 255°, glänzende Nadeln, ll. in A., Chlf., Eg.; wl. in k. A.). — 11. *p-Amidobenzoylbenzoësäure*, $NH_2.C_6H_4.CO.C_6H$ CO_2H (F. 211°, hellgelbe Nadeln, ll. in A., A.-Ä., verd. SS.), aus der Nitrosä mittels $SnCl_2$. — 12. p-Nitrophenylphenylentolyldiketon, $NO_2.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO.C_7H$

(F. 236°, weiſse Schüppchen aus Eg.). — 13. p-Nitrobenzoylbenzoylbenzoësäure, $NO_2.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H$ (F. 306—308°, weiſse Blättchen, wl. in A.).

c. *m-Nitrophenylxylylketone*, $NO_2.C_6H_4—CO—C_6H_3(CH_3)_2$, von H. Falkenberg. Diese Ketone wurden aus dem Chlorür der m-Nitrobenzoësäure u. den drei Xylolen bei Ggw. von $AlCl_3$ und CS_2 erhalten. — m-Nitrophenyl-m-xylylketon ($CH_3:CH_3$ = 1 : 3) (F. 64°; gelbliche, glänzende, rhombische Blättchen und Tafeln; ll. in CS_2, Eg., Benzol, heiſsem A.; nicht sublimierbar), giebt als Derivate: 1. Trinitroderivat, $C_{15}H_{11}(NO_2)_3O$ (F. 138—139°, gelbe Nadeln aus A.; gelbe Krusten aus Benzol; ll. in Bzl.; wl. in Ä., Chlf., heiſsem A.). — 2. *m-Amidophenyl-m-xylylketon*, $NH_2.C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3)_2$ (F. 118°, bräunliche Krystalle aus A.), giebt ein in Nadelbüscheln krystallisierendes salzs. Salz. — 3. m-Nitrophenylxylylketonsulfos., $C_{15}H_{13}(NO_2)OSO_3H$, weiſse, glänzende Nadeln aus W. — 4. *Oxyazophenylxylylketon*, $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.N.O.N.C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3)_2$ (F. 124°, rote Krystalle aus Lg.; ll. in Chlf., Bzl.; l. in Ä., CS_2; wl. in Lg.), aus dem Keton durch Kochen mit alkoh. Kali. — 5. *Ketoxim*, $NO_2.C_6H_4.C(NOH).C_6H_3(CH_3)_2$ (F. 131—149°, kleine, weiſse Krystalle aus Methylalkohol; wl. in Lg.; ll. in Ä., Chlf.; l. in A., Bzl., CS_2), mittels Hydroxylamin. — 6. m-Nitrobenzoyl-m-toluylsäure, $NO_2.C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3)(CO_2H)$, in zwei Isomeren vom F. 173° und F. 152—153° (beide gelbliche Krystalle; unl. in W.; sl. in Ä., Bzl., k. A.; ll. in h. A., Eg.) durch Oxydation des Nitrophenylxylylketons mit Chromsäure in essigsaurer Lsg. erhalten. Derivate der Säure vom F. 173°: *α*. Bariumsalz, $(C_{15}H_{10}NO_5)_2Ba$ (gelbe Nadeln, l. in h. W.). — *β*. Silbersalz, $C_{15}H_{10}NO_5Ag$, weiſse, mikroskopische Prismen aus h. W. — *γ*. Amid, $C_{15}H_{10}NO_4.NH_2$ (F. 226°, kleine, gelblichbraune Krystalle).

m-Nitrophenyl-o-xylylketon ($CH_3:CH_3$ = 1 : 2) (F. 100°, gelbe, rhombische Tafeln aus A.) giebt als Derivate: 1. *m-Amidophenyl-o-xylylketon*, $NH_2.C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3)_2$, harzig; ll. in A., Ä.; *salzsaures Salz* (weiſse Nadeln in Drusen; ll. in W.). — 2. m-Nitrobenzoyl-o-toluylsäure, $NO_2.C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3)(CO_2H)$ (F. 191°, gelbliche Kryställchen).

m-Nitrophenyl-p-xylylketon ($CH_3:CH_3$ = 1 : 4) (F. 97—98°, weiſse, seideglzde. Krystalle; bräunlichgelbe, rhombische Nadeln, resp. Prismen aus Alkohol), giebt als Derivate: 1. *m-Amidophenyl-p-xylylketon*, $NH_2.C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3)_2$, harzig, liefert das *Sulfat* $[C_{15}H_{15}NO]_2H_2SO_4$ (schwach rötliche Krystalldrusen; ll. in W.), und das *salzsaure Salz* (gelbliche Nadelbüschel). — 2. m-Nitrophenyl-p-toluylsäure, $NO_2.C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3)(CO_2H)$ (F. 189°, glänzende, bräunliche Nadeln aus Eg.; schwach gelbliche Nadeln aus viel h. W.), giebt das Bariumsalz $[C_{15}H_{10}NO_5]_2Ba$ (gelbe Krystalldrusen, zwl. in W.). (Liebig's Ann. **286**. 306—42. 18/6.) Wachter.

Rud. Wegscheider, *Über die Esterbildung*. Vf. stellt fest, daſs die Ergebnisse seiner Arbeit über die Bildung von Hemipinesterss. (**95**. I. 875) und die daran geknüpften theoretischen Erörterungen teilweise eine erfreuliche Übereinstimmung mit der kürzlich erschienenen Abhandlung von V. Meyer: „Über Esterbildung aromat. SS." (S. 46), zeigen. In folgenden Punkten weicht Vfs. Ansicht jedoch von der V. Meyer's ab: 1. Während ersterer das verschiedene Verhalten der SS. bei Einw. von J-Alkyl auf Salze und bei Esterifizierung mit HCl und A. dadurch erklärt, daſs im einen Falle ein direkter Austausch von Metall und Alkyl, bezw. Anlagerung des Alkyls an das Säureion, im anderen zuerst Anlagerung an das Carbonyl stattfindet, ist V. Meyer der Ansicht, daſs das Metallatom die benachbarten, die Esterbildung erschwerenden Gruppen so weit aus ihrer Lage drängt, daſs der durch ihre Raumerfüllung hervorgerufene störende Einfluſs aufgehoben wird. Für letztere Hypothese muſs vorausgesetzt werden, daſs die Ag-Salze in nicht ionisiertem Zustande reagieren, was kaum wahrscheinlich ist. Ferner läſst sich die Bildung von *α*-Esterss. aus Hemipinsäureanhydrid und A. nach V. Meyer nicht erklären. — 2. V. Meyer hat durch

die Benutzung der Atomgewichte an Stelle der Atomvolumina seine Hypothese, daſs die Raumerfüllung die Esterifizierung hindere, völlig aufgegeben und sieht jetzt vielmehr das Hindernis in der M. der Substituenten. Ob das eine oder andere oder keines von beiden richtig ist, läſst sich nur durch weitere Beobachtungen entscheiden. SS. mit o-ständiger NH_2-Gruppe sind dafür ziemlich belanglos. Wichtiger wären Verss. mit Fl.-Verbb., wie auch die Feststellung etwaiger Unterschiede in der hindernden Wirkung von Br einerseits und der NO_2-, resp. COOH-Gruppe andererseits. — 3. Die Schwerverseifbarkeit von schwer darstellbaren Estern beruht nach V. Meyer darauf, daſs die räumlichen, den Eintritt des Alkyls hindernden Verhältnisse das Alkyl vor weiteren Angriffen schützen. Vf. erklärt diesen Satz für falsch und führt als Gegenbeweis die Bildung von Methylnorhemipins., C_6H_2.COOH.COOH.OH.OCH_3, aus Hemipins. durch Einw. von HCl an. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1468—74. 15/7. [7/6.] Wien. I. chem. Univ.-Labor.) v. Soden.

Joseph Sudborough, *Diorthosubstituierte Benzoësäuren.* I. *Substituierte Benzoylchloride.* (J. Chem. Soc. London **67**. 587—601. — C. **95**. II. 42.) Hesse.

Joseph Sudborough, *Diorthosubstituierte Benzoësäuren.* II. *Hydrolyse von aromatischen Nitrilen und Säureamiden.* (J. Chem. Soc. London **67**. 601—4. — C. **95**. II. 42.) Hesse.

Joseph Sudborough, *Notiz über die Einwirkung von Natriumäthylat auf Desoxybenzoïn.* (J. Chem. Soc. London **67**. 604—5. — C. **95**. II. 42.) Hesse.

A. Desgrez, *Neue Synthese einiger aromatischer Nitrile.* Vf. versuchte die Darst. von Nitrilen durch direkte Einw. von Cyan auf die aromatischen KW-stoffe. — Aus Bzl., Toluol, Xylol und Mesitylen wurden je 12% der Nitrile gewonnen. *Synthese von Benzonitril.* Das Cyan wurde dargestellt durch Erhitzen von Quecksilbercyanid in Ggw. von geringen Mengen $HgCl_2$ nach der Gleichung:

$$C_2N_2Hg + HgCl_2 = Hg_2Cl_2 + C_2N_2.$$

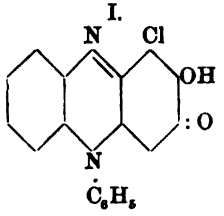
Durch Einleiten dieses Gases in sd. Bzl., welches sich in einem Kolben befand, dessen Abflufsrohr erst durch ein vorgelegtes Gefäſs mit Alkali, dann durch 5 cm Quecksilber zur Erhöhung des Druckes abgesperrt war, wurde unter Zusatz von 10 g Al_2Cl_6 die Rk. bewirkt. Nach vollendeter Einw. wurde der Inhalt des Kolbens in schwach HCl-haltiges W. gegossen u. die obenschwimmende Fl. nach dem Waschen mit W. und Trocknen fraktioniert. Die Hauptmenge des nach der Abdestillation des Bzl. verbleibenden Rückstandes siedet bei 190—191°, dem K. des Benzonitrils, welches durch Überführen in das Amid, $C_6H_5CONH_2$, F. 128°, Ester, $C_6H_5COOC_2H_5$, K. 205—206° und in Benzoës. charakterisiert wurde. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 735—37. 20/7. [14/6.*] Lab. von Prof. Friedel.) Hesse.

Johannes Thiele und **L. H. Wheeler**, *Umlagerung von Hydrazinen in p-Diamine.* Phenylhydrazinchlorhydrat, mit dem gleichen bis dreifachen Gewicht rauch. HCl im Rohr auf 180°, dann 2 Stdn. lang auf 200° erhitzt, wird dabei in geringer Menge zers., in der Hauptmasse in p-Phenylendiamin verwandelt. Durch verdünnte H_2SO_4 wird diese Umlagerung auch hervorgebracht, aber mit weniger günstigen Ausbeuten. o-Phenylendiamin ist dabei nicht nachzuweisen. p-Tolylhydrazin u. β-Naphtylhydrazin, welche die p-Stellung besetzt haben, werden nicht umgewandelt. Aus unsymmetrischem Methylphenylhydrazin entsteht bei dieser Behandlung Methyl-p-phenylendiamin; Diphenylhydrazin giebt nur schmierige Prodd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1538—39. 15/7. [27/6.] München. Chem. Lab. k. Akad. d. Wiss.) Fromm.

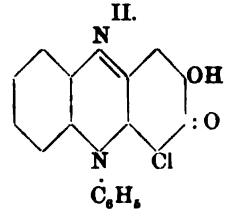
Harry Ingle und **Harold H. Mann**, *Stereoisomere Osazone.* (J. Chem. Soc. London **67**. 606—16. — C. **95**. II. 223.) Hesse.

F. Kehrmann, *Zur Konstitution der Fluorindine.* Gegen NIETZKI (vgl. S. 101) führt Vf. die folgenden Experimente an. Mischt man das Kondensationsprod. aus Chlordioxychinon u. Phenyl-o-phenylendiamin, dem die Formel I. oder II. zukommt, mit o-Phenylendiaminchlorhydrat und Benzoësäure, erhitzt das Gemenge zum K. der S., gießt die M. in eine gekühlte Schale und läßt erkalten, so erhält man eine tiefblaue Masse. Wird diese gepulvert, in wenig A. gel., mit HCl versetzt, so erhält man ein krystallisiertes Chlorhydrat, aus welchem sich eine Base, F. 120—130°, abscheiden läßt, welche dem Chlorphenylfluorindin III. oder IV. entspricht.

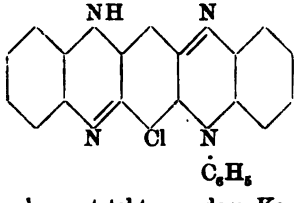
I.



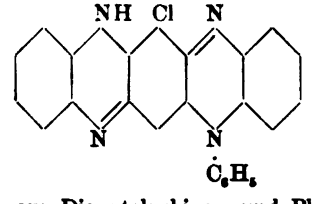
II.



III.



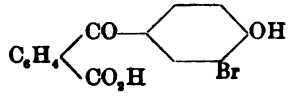
IV.



Analog entsteht aus dem Kondensationsprod. aus Dioxytoluchinon und Phenyl-o-phenylendiamin das *Methylphenylfluorindon*, das obigem Chlorprodukt analog zusammengesetzt ist und aus der alkoh. Lsg. seines Chlorhydrats durch W. als Base gefällt werden kann. Vf. hält hierdurch die Fluorindinformel von FISCHER u. HEPP für synthetisch begründet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1543—46. 15/7. [21/6.] Genf. Univ.-Lab.) FROMM.

Karl Weisse, *Über Triphenylthienylmethan.* Durch Kochen von Thiophen mit Triphenylcarbinol in Ggw. von P_2O_5 am Rückflußkühler entsteht *Triphenylthienylmethan*, F. 239°, K. 433—438°, $(C_6H_5)_3 : C.C_4H_3S$, Nadeln aus Bzl., Lg., wl. in A. und Eg. Vf. schließt aus der leichten Bildung dieser Verb., daß auch das Tetraphenylmethan erhältlich sein müsse, da die Raumerfüllungen des Benzols u. Thiophens wohl nicht verschieden sein dürften. Die Schwierigkeiten, welche sich der Darst. des hypothetischen Tetraphenylmethans entgegenstellen, sollen demnach nicht auf stereochemischen Ursachen, sondern auf der geringen Reaktionsfähigkeit des Bzls. u. der relativ leichten Spaltbarkeit der gesuchten Verb. beruhen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1537—38. 15/7. [28/6.] Heidelberg. Univ.-Lab.) FROMM.

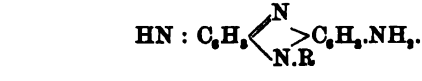
R. Meyer, *Zwei vorläufige Mitteilungen.* 1. *Über die Konstitution des Fluoresceïns.* (Vgl. GRAEBE, **95**. I. 483; HELLER, **95**. I. 743; R. MEYER, **95**. I. 835.) HELLER hat den Beweis erbracht, daß mindestens eine der beiden Hydroxylgruppen des Fluoresceïns in Parastellung zu dem Phtalsäurerest sich befindet, und daß die durch Spaltung von Eosin mit Alkali erhaltene Dibromdioxybenzoylbenzoës. nebenstehende Formel hat. Wird diese S. einige Zeit über F. erhitzt, so sublimiert Phtalsäureanhydrid, u. Eosin bleibt zurück, woraus für den bromierten Farbstoff die symmetrische Konstitution, also auch die Parastellung der zweiten Hydroxylgruppe zu folgern ist. Für Fluoresceïn gilt dieselbe Folgerung.



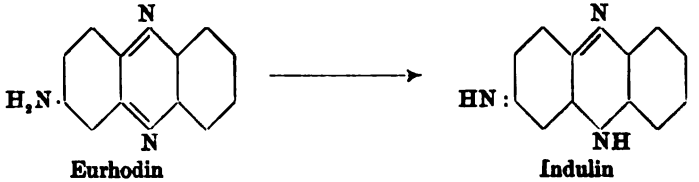
2. *Über Ester und gemischte Anhydride der Phtalsäure.* Benzyläther der Phtals. einerseits aus phtalsaurem Ag und Benzyljodid, andererseits aus Phtalylchlorid und Na-Benzylat dargestellt, zeigte in beiden Fällen gleiche Eigenschaften, grofse, prismatische Krystalle, F. 42—44°. Analog wurden identische Körper erhalten bei Darst. des gemischten Anhydrids der Phtals. und Benzoës. aus Phtalylchlorid und benzoësaurem Ag, bezw. aus Benzoylchlorid und phtalsaurem Ag, als Nadeln, F. 123—124°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1576—77. 15/7. [17/6.] Lab. f. analyt. u. techn. Chemie. Techn. Hochsch. Braunschweig.) SCHMITZ-DUMONT.

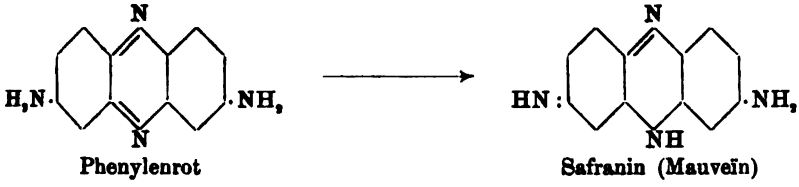
G. F. Jaubert, *Über Beziehungen der Safranine zu den Mauveïnen u. Indulinen.* (3. Mitteilung: Über Safraninfarbstoffe.) Nach NIETZKI (S. 94) greift bei der Safraninbildung der bindende Indaminstickstoff in den freien Benzolkern ein, dies trifft nicht zu, da Monomethyl-m-toluylendiamin, mit p-Phenylendiamin zusammen oxydiert, glatt ein sehr schönes Safranin liefert, obwohl in diesem Falle kein freier Benzolkern vorhanden ist. Vf. bleibt demzufolge bei der symmetrischen Formel der Safranine.

Vf. hat früher (**95**. I. 690) den scheinbar stark basischen Charakter der Safranine gegenüber den Eurhodinen, ohne die Hypothese einer Chlorphenylammoniumgruppe herbeizuziehen, durch folgende Safraninformel erklärt:



Für die Richtigkeit derselben wird weiter angeführt, dafs die Löslichkeit des Diacetylsafranins und Diacetylsafranols in Mineralss. sich analog auch bei Substanzen mit chinoider Bindung findet, welche keine basischen Eigenschaften zeigen, z. B. die von NIETZKY beschriebenen Fluoresceïnverbb. (**95**. I. 483). Dafs die Lsg. von salzsaurem Safranin zum Unterschied vom Eurhodin durch NaOH nicht gefällt wird, erklärt sich aus der Löslichkeit der ersteren Base in W. Die durch MIOLATI ausgeführte Ermittelung des Elektrizitätsleitungsvermögens von salzsaurem Phenosafranin stimmt auf die Formel HCl.HN : $C_6H_3\langle^{N}_{N.C_6H_5}\rangle C_6H_3.NH_2$ und reiht die Base betreffs ihrer Stärke zu p-Fuchsin, Methylenblau u. Akridingelb. Endlich enthalten Safranol und Acetylsafranol kein W., welches durch eine Chlorphenylammoniumgruppe gefordert würde, hiernach und nach Analogie mit Bildung der Indazine ist auch im Safranin kein W. anzunehmen. — Die Annahme einer Chinongruppe erklärt, dafs beim Safranol nur eine gefärbte, alkaliunl. Monoacetyl-, bezw. Monoalkylverbindung erhalten wird. (Das rote Diacetylsafranol von NIETZKY und OTTO [**88**. 784] ist unsicher, müfste überdies farblos sein.) Beim Diazotieren des Safranins in stark saurer Lsg. wird nur 1 Mol. Nitrit aufgenommen, ein Beweis, dafs eine Amido- und eine Imidogruppe vorhanden ist. — Hinsichtlich der Beziehungen zwischen Mauveïnen, Safraninen und Indulinen ist es dem Vf. sehr wahrscheinlich, dafs Safranine und Mauveïne zur gleichen Farbstoffklasse gehören, während das einfachste Indulin und Safranin tautomere Formen des einfachsten Eurhodins, bezw. Phenylenrots darstellen:

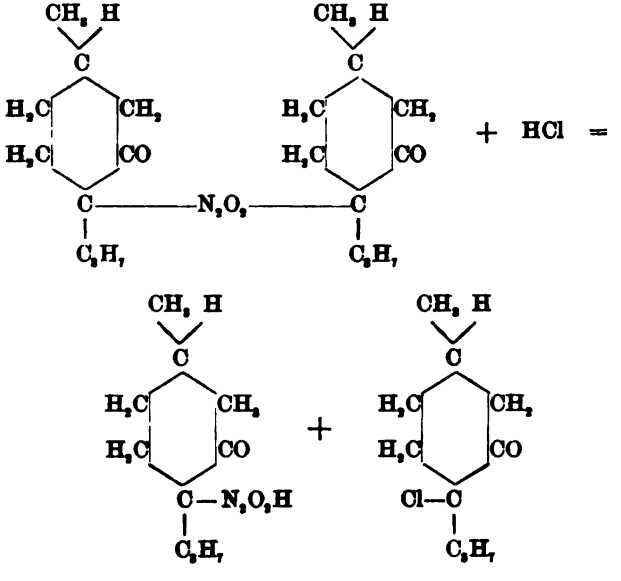




Phenylenrot — Safranin (Mauveïn)

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1578—85. 15/7. [26/6.] Chem. Inst. der Universität Rom.)
SCHMITZ-DUMONT.

A. Baeyer, *Ortsbestimmungen in der Terpenreihe. 11. vorläufige Mitteilung Über die Konstitution des Carons.* Im Folgenden wird über das bei der Spaltung des Bisnitrosocarons durch alkohol. HCl entstehende, gechlorte Keton (**95**. I. 922) berichtet. Zur Orientierung über den Verlauf der Rk. ist dieselbe zunächst beim Menthon und Tetrahydrocarvon studiert worden. — *Bisnitrosomenthon.* Zur Darst. werden 100 g Menthon mit 50 g Äthylnitrit vermischt und unter Eiskühlung sehr langsam, innerhalb 10 Stunden 7,5 g Acetylchlorid zugetropft, am anderen Tage Eis zugesetzt und mit verd. NaOH wiederholt geschüttelt, M. mit W. gewaschen u. mit Methylalkohol übergossen und nach einigen Stunden abgesaugt. — *Spaltung des Bisnitrosomenthons durch alkokolische Salzsäure.* Das frühere Mifslingen der Spaltung (**95**. I. 922) beruht darauf, dafs die Menthonbisnitrosyls. bei der langen Berührung mit alkoh. HCl sich zers. Wird Bisnitrosomenthon mit 7 Tln. A. (bei 0° mit HCl gesättigt) übergossen, so löst sich nach einigen Minuten dasselbe auf, zur Lsg. wird Eiswasser zugesetzt, mit Ä. aufgenommen und äther. Lsg. mit NaOH extrahiert, aus der alk. Lsg. mit verd. H_2SO_4 die Menthonbisnitrosyls. krystallinisch gefällt. In der äther. Lsg. befindet sich ein *Monochlormenthon.* Diese Rk., sowie die Konstitution der entstehenden Verbb. wird durch folgende Gleichung dargestellt:



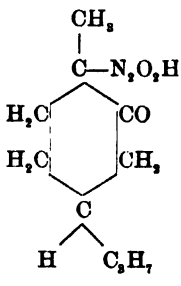
Das entstandene Monochlormenthon ist nicht identisch mit dem Hydrochlorpulegon, da es nach WALLACH's Vorschrift mit Na-Acetat und Eg. behandelt nicht Pulegon, sondern ein mit dem Keton von KREMERS (**94**. II. 239) identisches Keton

liefert. Oxim, F. 63—66° (Oxim des Pulegons, F. 118—119°), identisch mit d Oxim nach KREMERS. Semicarbazidverb., F. 171—173°, Nadeln oder dünne Pri

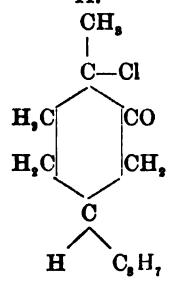
Bisnitrosotetrahydrocarvon. Die entsprechend erhaltene Verb. liefert mit al HCl *Tetrahydrocarvonbisnitrosylsäure* (I.) u. *Monochlortetrahydrocarvon* (II.), letz bildet mit Natriumacetat ein ungesättigtes Keton, welches mit Carvotanaceton nic identisch ist. Semicarbazidverb. desselben, F. 224°.

Konstitution des Hydrobromids des Dihydrocarvons. Dieselbe ist wichtig für Ermittelung der Konstitution des Carons, da das aus dem letzteren durch A nahme von HBr entstehende Monobromtetrahydrocarvon mit dem Hydrobromid Dihydrocarvons identisch ist. Durch Ersatz des Br im Dihydrocarvonhydrobr durch OH entsteht nun ein tertiärer A., also ist das Br-Atom mit einem tert C-Btom verbunden. — *Glykol aus dem Hydrobromid des Dihydrocarveols.* Das d Eintragen von 20 g Dihydrocarveol in 30 g Bromwasserstoff-Eg. und Fällen mit wasser entstehende Öl wird in 10 Tln. Eg. gelöst, mit Ag-Acetat versetzt und wirkungsprodukt fraktioniert, bei 150—155° unter 15 mm Druck geht die Haupt über. Beim Verseifen der Fraktion und Umkrystallisieren aus Bzl. erhält man Glykol, $C_{10}H_{18}(OH)_2$, weifse Nadeln, F. 110,5—112°, welches mit H_2SO_4 ein Dihydrocarveol riechendes Öl, mit Nitrit und HCl ein blaues Öl und mit HB der Kälte ein schweres Öl liefert. Da die sekundäre OH-Gruppe von HBr in Kälte nicht angegriffen wird, so mufs die eingetretene OH-Gruppe, also auch Br-Atom des Hydrobromids tertiär sein. Mit Chromsäuregemisch entsteht aus Glykol ein Keton, *Oxytetrahydrocarvon*, dessen Semicarbazidverb. F. 139° hat.

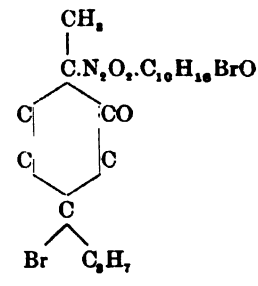
I.



II.

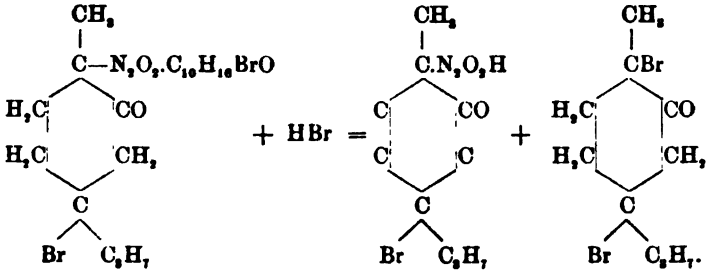


III.



Aus dem Dihydrobromid des Dihydrocarvons wurde ein identisches Glykol erhalt — Durch eingehendere Verss. macht Vf. es wahrscheinlich, dafs das Br-Atom Stellung 4 einnehme. — Bezüglich der Prioritätsreklamation von WALLACH, blauen Nitrosochloride betreffend (S. 119), giebt Vf. zu, dafs WALLACH diese Be achtung eher gemacht hat als BAEYER und THIELE (**94**. I. 581. 588).

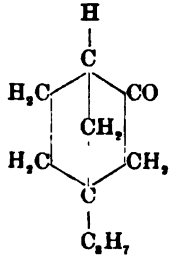
Einwirkung von Nitrosochlorid auf Hydrobromdihydrocarvon. l-Bisnitroso-bromtetrahydrocarvon aus l-Dihydrocarvon. Das unter Anwendung von Acetylchl dargestellte Nitrosochlorid wurde in rhomischen Tafeln, F. 131° (zers.) erhalten. aus i-Dihydrocarvon dargestellte Prod. zeigte F. 140°. Vf. erteilt dieser Verbind Formel III. Die im Folgenden beschriebene Spaltung zeigt, dafs dieser Körper e tertiäre Bisnitrosoverb. ist. — *Spaltung des gebromten und gechlorten Bisnitrosotet-hydrocarvons durch Halogenwasserstoffsäuren.* Beim Stehenlassen des Hydrobrom des i-Dihydrocarvons mit Eg.-Bromwasserstoff konnte keine Bisnitrosyls., sondern eine mit dem WALLACH'schen i-Dibromid identisches Prod. isoliert werden. alkoh. HCl konnte aus der Bisnitrosoverb. des i-Hydrodihydrocarvons neben gering Menge einer Bisnitrosyls. das unten beschriebene *i-1,4-Dichlortetrahydrocarvon* g wonnen werden. Nach Ansicht des Vfs. verläuft die Rk. nach der Gleichung:



Spaltung des Bisnitrosocarons durch Halogenwasserstoffsäuren. I. *Bisnitrosocaron (aus d-Carvon) und Salzsäure.* Nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{15}O.N_2O_2.C_{10}H_{16}O + 2HCl = C_{10}H_{15}O.N_2O_2H + C_{10}H_{16}Cl_2O$$

entstand die früher (**95**. I. 922) beschriebene Caronbisnitrosylsäure und *Dichlortetrahydrocarvon*, farblose Nadeln, F. 42°, ll. in A. — II. *Bisnitrosocaron (aus i-Carvon) und Salzsäure.* Das gewonnene Dichlortetrahydrocarvon kryst. aus Methylalkohol in Tafeln, F. 68—70°. — III. *Bisnitrosocaron (aus d-Carvon) und Bromwasserstoff.* Das entstandene Dibromtetrahydrocarvon zeigt F. 68—70° (Prismen). — IV. *Bisnitrosocaron (aus i-Carvon) und Bromwasserstoff.* Das erhaltene i-Dibromtetrahydrocarvon, schwerer l. in A. als das aktive, anscheinend achteckige Tafeln, zeigt F. 98 bis 100°. Diese Verbb. sind identisch mit den oben beschriebenen aus Bisnitrosohydrocarvonhydrochlorid, resp. -hydrobromid erhaltenen Prodd., sowie mit den von WALLACH dargestellten Bromiden (durch Einw. von HBr und Br auf Dihydrocarvon, vgl. **94**. II. 472; **95**. II. 118). — Aus den vorstehenden Verss. schließt Vf., daß die früher für *Caron* aufgestellte Formel nicht richtig ist, und stellt nach Diskutierung mehrerer anderer möglichen Formeln die Formel IV. für das *Caron* auf. Von dieser Formel ausgehend, bespricht Vf. dann die Spaltung des Bisnitrosocarons durch HCl, sowie die Spaltung von Caron durch HCl, welche unter Aufrichtung der Methylgruppe erfolgen. Die der Caronformel so ähnliche Campherformel von BREDT kann nicht richtig sein, da ein so konstituierter Körper mit HCl 1-Chlortetrahydromenthon bilden müßte. Die Richtigkeit der aufgestellten Caronformel steht und fällt aber mit der Richtigkeit des Beweises, daß das Br-Atom des Hydrobromids des Dihydrocarvons die Stellung 4 einnimmt (vgl. oben).



Da das Caron eine Methylengruppe neben der Ketongruppe nach obiger Formel enthält, so sollte man annehmen, daß es eine Oxymethylenverb. (nach CLAISEN) geben sollte. Beim Zufügen von 0,75 g Natriumdraht und 4 g Amylformiat zu einer äther. Lsg. von 5 g Caron wurde durch die rotviolette Färbung mit Fe_2Cl_6 Bildung einer Oxymethylenverb. konstatiert. Bei der Zersetzung derselben wurde aber nicht Caron, sondern Tetrahydrocarvon zurückgebildet. Die Bildung einer Oxymethylenverb. ist aber erst dann als erwiesen zu betrachten, wenn das ursprüngliche Keton zurückgebildet wird.

Nachträgliche Bemerkung zu der neunten Abhandlung. Das früher beschriebene *Bisnitroson des Carons* existiert nicht. Bei dieser Reaktion bildet sich Bisnitrosocaron zurück. — Vf. berichtet noch, daß er übersehen habe, daß BEHREND und PLATTNER (**94**. I. 1053) bereits eine sekundäre Bisnitrosylverb. dargestellt haben, u. daß er ferner die Notiz von KREMERS (**94**. II. 239) nicht beachtet habe, welcher

durch Spaltung von Nitrosopinen mit HCl ein nicht genauer untersuchtes Öl erhalten habe, welches vom Vf. als Carvakrol erwiesen wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1586—1603. 15/7. [2/7.] München. Lab. d. Akad. d. Wiss.) HESSE.

O. Wallach, *Berichtigung*. In der letzten Abhandlung (S. 118) ist die molekulare Gefrierpunktserniedrigung für Phenol statt 74 nur zu 36,2 in Rechnung gesetzt worden. Die Molekulargewichte berechnen sich dann folgendermaßen:

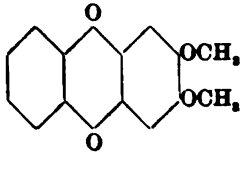
für α-Nitrosochlorid: M = 374, 369, 363,
für β-Nitrosochlorid: M = 390, 359.

Die Bestimmungen in Benzol- und Phenollsgg. stimmen also überein, β-Nitrosochlorid ist in Lsgg. zweifellos bimolekular, α-Nitrosochlorid wahrscheinlich. (Bull. Soc. Chim. Paris **28**. 1474. 15/7. [15/6.] Göttingen. Univ.-Lab.) HESSE.

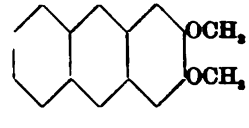
P. Friedländer, *Über eine Reaktion der α-Nitronaphtalin-3.8-disulfosäure*. Beim Nitrieren von 1.6-Naphtalindisulfosäure entsteht *α-Nitronaphtalin-3.8-disulfosäure*, deren Kaliumsalz ll. in W., swl. in verd. KOH ist u. wasserfrei krystallisiert. Calcium-, Barium-, Blei- und Kupfersalze dieser S. sind ll. Wird eine h., konz. Lsg. des Kaliumsalzes mit konz. NaOH versetzt, so fällt das Salz zunächst aus, geht aber beim Kochen mit rotbrauner Farbe wieder in Lsg. Läßt man jetzt erkalten, so krystallisiert das basische Natronsalz einer neuen S., deren neutrales Kaliumsalz mit $1^1/_2$ H_2O krystallisiert, u. deren andere Salze sich von den Salzen der Ausgangssäure unterscheiden. Die neue S. ist *1,4-Nitrosonaphtol-3.8-disulfosäure* und verdankt ihre Entstehung einer am eigenen Molekül ausgeführten Oxydation durch die Nitrogruppe. Die Konstitution der neuen S. ergiebt sich aus dem Folgenden. Durch Reduktionsmittel werden die Salze in die einer Amidosäure übergeführt, welche sich weder diazotieren, noch zu Azofarbstoffen kombinieren läßt. Durch Natriumamalgam wird in schwach saurer oder neutraler Lsg. eine Sulfogruppe abgespalten, und es entsteht eine Monosulfos., welche durch anhaltende Reduktion in der Wärme in 1.4-Amidonaphtol übergeht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1535—37. 15/7. [27/6.] Karlsruhe. Chem. Lab. Techn. Hochsch.) FROMM.

K. Lagodzinski, *Über 2.3-Dioxyanthracen*. (V. Mittlg.: Über Anthrachinone.) Hystazarindimethyläther (I.) (vgl. **95**. I. 603) geht durch Behandlung mit Zinkstaub und verd. NH_3 in *2.3-Dimethoxyanthracen* (II.), F. 203—204°, Blättchen aus Lg., welche ein ll. Pikrat bilden, über. Durch Erhitzen mit HJ (K. 127°) werden aus der Dimethoxyverb. die beiden Methylgruppen abgespalten, u. es entsteht *2.3-Dioxyanthracen* (III.), sll. in Alkalien und NH_3, in Ä., Chlf., Bzl. und A., zll. in Lg., welches ein Diacetylderivat, F. 155—160°, liefert.

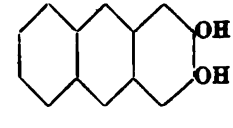
I.



II.



III.

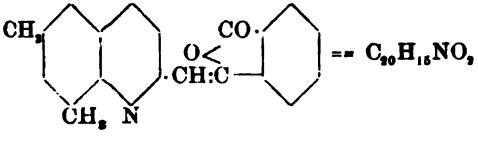


Gegen Oxydationsmittel verhält sich das Dioxyanthracen nicht wie ein Hydrochinon, bildet also kein Chinon. Der Vf. glaubt, den Grund hierfür in dem Nichtvorhandensein von doppelten Bindungen zwischen den Hydroxyl tragenden Kohlenstoffatomen suchen zu müssen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1533—35. 15/7. [26/6.] Genf. Univ.-Lab.) FROMM.

G. Ciamician und **P. Silber**, *Über das Phenylcumalin und das sogenannte Dicotoin.* Die vorliegende Arbeit richtet sich gegen die Mitteilung von Hesse (**94**. II. 1041). Das *Dicotoin* ist in der That eine Verbindung von Cotoin und Phenylcumalin, welche Vff. aus den Komponenten synthetisch darstellen. Es soll sich hierbei um eine molekulare Verb. handeln, die nur im festen Zustande bestehen kann. Das Cotoin ist ein Phenol, und das Phenylcumalin hat die Eigenschaft, sich mit Phenolen zu wohl charakterisierten derartigen Verbb. zu vereinigen, wie Vff. durch die Darst. der folgenden Verbb. erweisen: *Phenylcumalinbrenzkatechin*, grofse, hellgelbe Krystalle aus Ä., F. 64—66°, monoklin (1,3269 : 1 : 0,6518), *Phenylcumalinresorcin*, F. 110°, monokline Krystalle (0,5332 : 1 : 0,3808), *Phenylcumalinhydrochinon*, F. 108°, trikline Krystalle (1,5911 : 1). — Das von Hesse beschriebene *Pseudodicotoin* vermögen Vff. in einem von der Firma Merck gelieferten Rohprod. trotz sorgfältiger Durchforschung nicht aufzufinden. Diese Substanz soll eine Verb. von Cotoin und *Oxyphenylcumalin* sein. Das Oxyphenylcumalin zerfällt nach Hesse bei der Kalischmelze in eine Phenylcumalinsäure, F. 207°, welche beim Erhitzen über ihren F. ein bei 221° schm. Anhydrid liefert. Vff. finden, dafs das Oxyphenylcumalin in seinen Eigenschaften dem Phenylcumalin sehr gleicht, und dafs das Phenylcumalin bei der Kalischmelze neben den früher beschriebenen Prodd. eine S. F. 224° liefert, welche nichts anderes ist, als p-Diphenylcarbonsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1549—58. 15/7. [27/6.] Bologna.) Fromm.

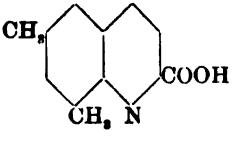
G. Panajotow, *Über o-p-Dimethylchinophtalon und o-p-Dimethylchinaldinsäure.* Durch Erhitzen von 10 g o-p-Dimethylchinaldin mit 10 g Phtalsäureanhydrid u. 3 g $ZnCl_2$ auf 140—150° (3—4 Stunden). Erwärmen der Schmelze mit konz. H_2SO_4 bis zur Lsg. und Eingiefsen in k. W. wird das o-p-Dimethylchinophtalon (I.) in gelben Flocken erhalten. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 282°, unl. in W., A., Ä., ll., in h. Eg.

I.



$= C_{20}H_{15}NO_3$

II.



Mit 30 Tln. rauch. H_2SO_4 auf 130—140° 2 Stunden erhitzt bildet sich eine, Wolle und Seide goldgelb färbende *Monosulfosäure*, braungelber Körper, in W. und A. l., in Ä. unl.; mit der 10-fachen Menge rauch. NH_2H und konz. H_2SO_4 entsteht unter Kühlung ein Mononitroprod. (nicht krystallisierend). Das Phtalon giebt bei der Oxydation mit Chroms. o-p-Dimethylchinaldins. (I.), gelbliche Nadeln aus A., swl. in W. und k. A. u. nicht unzers. schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1511—13. 15/7. [15/6.] Plovdiv, Bulgarien.) v. Soden.

Karl Goldschmidt, *Über Dichlorbenzylidenaceton.* Benzylidenaceton wird in Chlf. gelöst und in der Kälte Cl eingeleitet. Die Verb. $C_6H_5CHCl.CHCl.COCH_3$ krystallisiert aus A. in Nadeln, F. 93°; mit HCl-Hydroxylamin in alkalischer Lsg. entsteht unter HCl-Abspaltung das *Oxim des Monochlorbenzylidenacetons*, F. 133°. Letzteres spaltet mit NaOH nochmals HCl ab und liefert *Phenylmethylisoxazol*, $C_6H_5C{=}CH{-}C.CH_3$ (O——N). Der Körper hat neutrale Rk. u. ist mit H_2O-Dampf flüchtig, F. 65°. — Während das Oxim des Monochlorbenzylidenacetons mit H_2O-entziehenden Mitteln kein *Chlorisochinolin* liefert, erhält man ein solches durch Erwärmen von *Chlorzimmtaldoxim* mit P_2O_5 und Abtreiben der alk. Reaktionsmasse; F. der Base 45°, Pikrat F. 177°. Ausbeute gering. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1532. 15/7. [6/6.].) v. Soden.

Ph. Barbier u. L. Bouveault, *Über Linaloeöl.* Die im Linaloeöl vorhandenen, leicht flüchtigen Anteile wurden durch Destillation des Öles bei einem Druck von 100 mm abdestilliert und besonders behandelt (siehe unten). Der nun erhaltene, bei 100 mm über 100° sd. Rückstand wurde verseift und dann im Vakuum fraktioniert mit Hilfe eines Kolonnenapparates. Die bei 10 mm erhaltenen Fraktionen waren folgende:

60— 75° (ca. 3%) gemeinsam mit den leichtflüchtigen Prodd. untersucht,
87— 88° (ca. 85%) Linalool,
110—115° (ca. 3%) Licarhodol (Geraniol! Der Ref.),
130—140° (ca. 5%) Sesquiterpen.

Das Sesquiterpen wurde durch Destillation über metall. Na gereinigt, und dann zeigte dasselbe K_{10}. 135—136°, addierte vier Atome Br.

Die leicht flüchtigen Verbb., vereint mit der Fraktion 60—75°, wurden mit einer alkoh. Lsg. von Hydrazinsulfat und NaOH behandelt und dann fraktioniert. Die unter 10 mm Druck bei 60—70° übergehende Fraktion wurde nochmals über metall. Na destilliert und als Gemisch eines zweiatomigen und eines vieratomigen Terpens erkannt. — Die zweite Fraktion, K_{10}. 85—90°, bestand wesentlich aus Linalool. Die dritte Fraktion, K_{10}. ca. 160°, war das Hydrazon eines ungesättigten Ketons, $C_9H_{14}O$. Das Hydrazon wurde durch h. verd. H_2SO_4 gespalten und ein Öl erhalten, welches durch fraktionierte Destillation sich in einen KW-stoff, K. 140—145°, und in ein Keton, K. 167—172°, spaltet. Letzteres ist mit dem von WALLACH aus Cineols. gewonnenen *Methylheptenon* identisch. Die erste Fraktion, K. 140—145°, ist ein Gemisch dieses Ketons mit einem KW-stoff. Durch Behandlung mit Chlorzink geht diese Fraktion in *Dihydrometaxylol* über. Trinitroderivat desselben F. 180°. — Das Methylheptenon wurde bisher in Ölen noch nicht aufgefunden, das isomere, von Vff. aus Lemongrasöl isolierte Prod. bildet bei der Einw. von Chlorzink nur Harz, während das Methylheptenon sich fast quantitativ in Dihydrometaxylol verwandelt. — Aus vorstehender Unters. ergiebt sich, daß das Linalool ca. 1‰ eines zweiatomigen Terpens, 1‰ eines vieratomigen Terpens, 1‰ Methylheptenon, 90% Linalool, 2% Licarhodol (Geraniol) und 3% Sesquiterpen enthält. — Das Linalool ist in geringer Menge an Essigs., Butters. u. Valerians. gebunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 168—70. [15/7.*].) HESSE.

Physiologische Chemie.

A. G. Perkin und L. Pate, *Säureverbindungen einiger natürlicher gelber Farbstoffe. Teil I.* PERKIN hat früher die Prodd. der Einw. von Säuren auf Hämateïn und Brasileïn beschrieben. Es wurde in Fortführung dieser Arbeiten das Verhalten der folgenden gelben Farbstoffe gegen SS. untersucht:

	H_2SO_4	HBr	HCl	HJ
Quercetin . .	$C_{15}H_{10}O_7.H_2SO_4$	$C_{15}H_{10}O_7.HBr$	$C_{15}H_{10}O_7.HCl$	$C_{15}H_{10}O_7.HJ$
Rhamnazin .	$C_{17}H_{14}O_7.H_2SO_4$	Keine Einw.	Keine Einw.	Keine Einw.
Rhamnetin . .	$C_{16}H_{12}O_7.H_2SO_4$	„ „	„ „	„ „
Luteolin. . .	$X.H_2SO_4$	„ „	„ „	„ „
Fisetin . . .	$C_{15}H_{10}O_6.H_2SO_4$	$C_{15}H_{10}O_6.HBr$	$C_{15}H_{10}O_6.HCl$	„ „
Morin . . .	$C_{15}H_8O_6.H_2SO_4$	$C_{15}H_{10}O_7.HBr$	$C_{15}H_{10}O_7.HCl$	$C_{15}H_{10}O_7.HJ$
Katechin . .	Keine Einw.	Keine Einw.	Keine Einw.	Keine Einw.
Maclurin . .	„ „	„ „	„ „	„ „

Die Verbb. bilden glänzende, scharlach- oder orangefarbene Nadeln, die sich in

Lösungsmitteln zersetzen; auch bei Erhitzung der Chlorhydrate auf 100° tritt Zers. ein. (Chem. News **71**. 315. 28/6.; London Chem. Soc. [6/6.*].) BODLÄNDER.

Emil Fischer, *Über ein neues, dem Amygdalin ähnliches Glucosid.* Das Amygdalin hat nach H. SCHIFF die Formel:

$$C_6H_5.CH<^{CN}_{OC_6H_7O(OH)_3.O.C_6H_7(OH)_3O}.$$

Durch Einw. von Hefe läſst sich die eine Hälfte des Zuckers als Glucose abspalten, wodurch ein neues Glucosid:

$$C_6H_5CH<^{CN}_{O.C_6H_{11}O_5} = C_6H_5CH<^{CN}_{O.CH.CHOH.CHOH.CH.CHOH.CH_2OH}$$

entsteht, welches *Mandelnitrilglucosid* oder *Amygdonitrilglucosid* genannt wird. Darstellung: 10 g feingepulvertes Amygdalin wurden mit 90 ccm einer Lsg., welche aus 1 Tl. gewaschener und getrockneter Brauereihefe (Frohbergtypus) durch 20stündiges Auslaugen mit 20 Tln. W. bei 35° bereitet war, unter Zusatz von 0,8 g Toluol bei 35° 7 Tage lang vergoren. Die Fl. wurde mit dem doppelten Volum A. vermischt, mit Tierkohle bei 50° geklärt, filtriert und bei 50° im Vakuum eingedampft. Der rückständige dünne Sirup wurde mit der 10-fachen Menge h. Essigäther durchgeschüttelt, filtriert, wieder eingedampft und wieder mit Essigäther behandelt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operationen erstarrte der eingedampfte Sirup krystallinisch (Rohausbeute 32% des angewandten Amygdalins) und wurde durch Umkrystallisieren aus h. Essigäther gereinigt. Das so gewonnene Glucosid bildet feine, lange Nadeln, F. ca. 147—149°, $[\alpha]_D = -26{,}85$, sll. in k. W., A., Aceton, swl. in h. Chlf.; von FEHLING'scher Lsg. wird es nicht reduziert, mit sd. Alkali-Lsg. entwickelt es NH_3, mit 5%iger HCl erwärmt, liefert es Traubenzucker. Mit Emulsin wird das Glucosid in derselben Weise gespalten wie Amygdalin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1508—11. 15/7. [21/6.] Berlin. I. Univ.-Lab.) v. SODEN.

P. Cazeneuve und **E. Haddon**, *Über die Ursachen der Färbung und der Koagulierung der Milch durch die Hitze. Bildung von Ameisensäure aus der Laktose.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 737—40. [20/7.*]. — C. **95**. II. 231.) HESSE.

Johannes Tirmann, *Über die Aufnahme des Eisens in den Organismus.* Die Ansicht der Mediziner geht jetzt im allgemeinen dahin, daſs unorganisches Fe nicht resorbiert wird. Die Verss. von Prof. KOBERT und seinen Assistenten ergeben, daſs unorganische Fe-Salze in geringen Mengen unter normalen Verhältnissen nicht aufgenommen werden, gröſsere Mengen dagegen bei anormalen Zuständen, wie Affektionen der Darmschleimhaut. KOBERT fand ferner, daſs beim Füttern von Kaninchen mit citronensaurem Manganoxydulnatron per Schlundsonde, nachdem sie an citronensaures Na gewöhnt waren, eine Manganaufnahme so gut wie gar nicht stattfand, wohl aber bei Tieren, welche nicht an diese Präparate gewöhnt waren und unter Erscheinungen eines akuten Darmkatarrhs starben. Die gewöhnlichen Eisenpräparate können nach KOBERT, auch ohne resorbiert zu werden, doch lokal nützlich sein, indem sie im Darm H_2S binden oder das Mucin aus dem Darm durch Bildung von Mucineisen entfernen oder den Organismus für das mit der Nahrung zugeführte Fe aufnahmefähig machen.

Eine für die Diätetik in Betracht kommende Verb. ist das von BUNGE aus Eidotter dargestellte *Hämatogen*, in welchem Fe an das Eiweiſsmolekül gebunden ist. Aus demselben baut sich augenscheinlich direkt das Hämoglobin auf, was man beim Ausbrüten des Hühnereies verfolgen kann. Ähnliche Fe-Verbb. finden sich auch in Nahrungsmitteln, wie Milch, Leguminosen etc. Verss. von KUMBERG und BUSCH

konstatierten, daſs Hämatogen als schwer resorbierbare Nucleïnverb., in Form von Eidotter gegeben, nur in sehr geringen Mengen vom Menschen aufgenommen wird. — SCHMIEDEBERG hat aus Schweinsleber das *Ferratin* (6% Fe enthaltend) isoliert und hält dasselbe für diejenige Fe-Verb., welche wir mit animalischen Nahrungsmitteln aufnehmen. Wegen des geringen Ferratingehaltes der Leber (5—6%) stellte SCHMIEDEBERG durch Erhitzen von weinsaurem Eisenoxydnatron mit Alkalialbuminat ein künstliches „Ferratin" dar, dem die Eigenschaften des Naturprod. zukommen sollen. Versuche an normal lebenden Hunden stellten jedoch eine geringe Resorption des künstlichen Ferratins, welches aufserdem nach KOBERT und LANGGAARDT schon durch die HCl des Magens zers. wird, fest. Neue Verss. von FILIPPI und LIPSKI zeigen, daſs auf Schnitten der Leber, Milz etc. von mit künstlichem Ferratin behandelten Tieren die Berlinerblaurk. leicht hervorgerufen werden kann, was beim natürlichen Ferratin nicht möglich ist. Das künstliche Präparat ist somit mit dem Naturprod. nicht identisch und nicht viel besser, wie andere ähnliche Erzeugnisse. Diesem Prod. schlieſst sich das *Carniferrin* von SIEGFRIED, welches durch Zusatz von Fe-Verbb. zu Fleischextrakt gewonnen wird und 30% Fe enthält, an. — Beim normalen Stoffwechsel im menschlichen Körper erscheinen 10% des ausscheidenden Fe im Harn (mit gewöhnlichen Reagenzien nicht nachweisbar), 90% werden von der Darmschleimhaut abgegeben. Letzteres ist aber von dem unresorbiert gebliebenen Fe im Kot nicht zu unterscheiden, und kann daher nach KOBERT als Kriterium der Resorption des Fe nur die vermehrte darauffolgende Ausscheidung von Fe durch den Harn angesehen werden. (Forts. folgt.) (Pharm. Z. f. Ruſsland **34**. 403—5. 25/6. [12/5.] 417—22. 2/7. [12/5.] Dorpat. Pharmak. Inst.) v. SODEN.

Medizinische Chemie.

R. v. Limbeck und **L. Steindler**, *Über die Alkaleszenzabnahme des Blutes im Fieber.* Die Messungen geschahen nach KRAUS mit $^1/_{10}$-N.-Salzs. gegen Lackmoid. Das Blutserum, welches titriert werden sollte, wurde entweder durch Zentrifugieren von bei Luftzutritt defibriniertem Blute (I.) oder durch spontane Koagulation des Aderlaſsblutes (II.) gewonnen.

I.			II.		
Diagnose:	Alkaleszenz Volumprozente NaOH		Diagnose:	Alkaleszenz Volumprozente NaOH	
Gesund	0,256	Fieberfrei	Neuritis	0,280	Kein Fieber
Gesund	0,224	Fieberfrei	Hemiplegie	0,296	Kein Fieber
Ischias	0,380	Fieberfrei	Nephr. chron.	0,259	Kein Fieber
Emphysema pulm.	0,256	Fieberfrei	Nephr. chron.	0,224	Kein Fieber
Emphysema pulm.	0,332	Fieberfrei	post Influenzam	0,372	Kein Fieber
Emphysema pulm.	0,268	Fieberfrei	Emphysema pulm.	0,336	Kein Fieber
Osteomalakie	0,260	Fieberfrei	Gesund	0,296	Kein Fieber
Osteomalakie	0,216	Fieberfrei	Pneumon.	0,300	Hohes Fieber
Anaemia	0,184	Fieberfrei	Pneumon.	0,224	Hohes Fieber
Tetanie	0,220	Fieberfrei	Bronchit.	0,332	Hohes Fieber
post Influenzam	0,300	Fieberfrei	Tubercul. miliaris	0,232	Hohes Fieber
Tuberc. miliaris	0,200	Hohes Fieber	Pleuritis	0,296	Hohes Fieber
Influenza	0,248	Hohes Fieber	Morbillen	0,224	Hohes Fieber
Rheuma acut.	0,232	Hohes Fieber	Typhus	0,226	Hohes Fieber
Pneumonie	0,256	Hohes Fieber	Influenza	0,284	Hohes Fieber
Nephr. chron., pneum.	0,204	Hohes Fieber	Influenza	0,268	Hohes Fieber

Daraus geht hervor, daſs der Alkaleszenzgrad des Blutes etwas niedriger ist, wenn dasselbe nach Verf. I. gewonnen war, daſs ferner das Blutserum Fiebernder, nach dieser Methode gemessen, sich als durchschnittlich ebenso reich an Alkali erwies, als jenes Gesunder und fieberloser Kranker. Weitere Versuchsreihen führten zu den Schlüssen, daſs die Alkaleszenz des defibrinierten Gesamtblutes nach der Koagulationsmethode bei Gesunden, leicht kranken und nicht fiebernden Patienten schon an und für sich innerhalb recht beträchtlicher Grenzen schwankt, u. daſs bei Fiebernden gleichsinnige Schwankungen der Alkaleszenz des Gesamtblutes annähernd innerhalb der gleichen Grenzen bestehen. Die Alkaleszenz des Serums mit der Koagulationsmethode gemessen, ist immer höher, wenn dasselbe durch spontane Koagulation des venösen Blutes gewonnen worden war, als wenn es von bei Luftzutritt defibriniertem Blute stammte; die absoluten Alkaleszenzwerte beider Sera bewegen sich innerhalb der gleichen Grenzen. Diese Beobachtungen widersprechen also den bisher gültigen Anschauungen über die Blutalkaleszenz. Die mit den Methoden von LANDOIS, v. JACKSCH u. KRAUS erhobenen Befunde von Alkaleszenzverminderung des Blutes im Fieber waren jedoch in erster Linie Serumalkaleszenzmessungen und konnten keine richtigen Werte liefern, weil 1. die Menge des untersuchten Serums unbekannt blieb, u. 2. durch die geübte Behandlung der Blutkörperchen mit Salzlsgg. Alkalien aus diesen in das Serum übertreten. (Centr.-Bl. f. inn. Med. **16**. 649—59. RUDOLF-Stift. Wien.) PROSKAUER.

F. J. Bosc, *Die giftigen Eigenschaften der von Cholerakranken stammenden Flüssigkeiten. Beitrag zum Studium der Choleraintoxikation.* Vf. hat vorzüglich das Blutserum, dann aber auch den Harn von solchen Cholerakranken untersucht, welche unter einem starken und heftig verlaufenden Anfall zu leiden hatten. Er will in der That gefunden haben, daſs das Blut und der Harn solcher Patienten sehr toxisch wirken können und bei Tieren den Tod unter den charakteristischen Erscheinungen wie bei der Cholera hervorrufen. Besonders das Blutserum enthält eine Menge von einer Substanz, deren Wirkung auf das Tier ähnlich ist, wie PETRI, PFEIFFER u. a. von den Toxinen angegeben hatten (**90**. II. 630; **92**. I. 484). Vf. ist der Ansicht, daſs die Symptome der menschlichen Cholera durch eine Intoxikation ausgel. werden, welche die von den Cholerabacillen im Darm erzeugten und von da in den Blutstrom übergetretenen Gifte veranlassen. Diese Ansicht hatte bekanntlich R. KOCH bereits auf der 1884 in Berlin stattgehabten Cholerakonferenz ausgesprochen. (Ann. Inst. Pasteur **9**. 507—16. Montpellier.) PROSKAUER.

Victor Löwenthon, *Das Lignosulfit und seine Verwendung.* Das Prod. ist im wesentlichen die Sulfitlauge, welche bei der Cellulosefabrikation als Abfallprod. gewonnen wird, und welche die balsamischen Bestandteile etc. des Nadelholzes enthält. Das Präparat findet Anwendung bei Lungenkrankheiten und wird in der Cellulosefabrik zu Hallein nach einem von Dr. HARTMANN verbesserten Verf. dargestellt. In Hallein (und Reichenhall) ist eine Kuranstalt errichtet, worin das Lignosulfit in einem Gradierhause über Nadelgewächse herabfließt und sich so in der Luft verteilt. Diese Luft wird von den Patienten eingeatmet. Derartige Inhalatorien werden in Österreich, wo sich das Präparat auch in Kliniken erfolgreich eingebürgert hat, an verschiedenen Orten errichtet. (Pharm. Z. f. Rußland **34**. 401—3. 25/6. [Mai.] Wien.) v. SODEN.

U. Dutto u. **D. Lo Monaco**, *Einige Untersuchungen über den Metabolismus der Hunde, welchen die Thyreoidea genommen ist.* Vff. transfundieren in das Blut von Hunden, denen sie die Tyreoidea exstirpiert haben, größere Mengen von physiolog. Kochsalzlsg. und beobachten, daſs diese Waschung des Blutes jedes Symptom der strumipriven Kachexie fernhält. Welches auch die Ursache des Todes infolge der Exstirpation der Drüse sein möge, ist sie nach Vff. jedenfalls eine Vergiftung durch

Substanzen, welche Urämie hervorbringen, und verbunden mit einer Zurückhal... stickstoffhaltiger Prodd. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma **4**. I. 458—65. 8/6. R... Physiol. Inst.) FRO...

Analytische Chemie.

H. Joshua Phillips, *Über eine neue Form einer chemischen Wage.* Ein A... meter schwimmt in W. und bewegt sich dabei in einer Führung; an seiner S... trägt es eine Schale, in welche man die zu wägende Substanz legt. Man notiert ... Punkt, bis zu welchem das Aräometer einsinkt, nimmt den Gegenstand aus ... Schale und legt so lange Gewichte in dieselbe, bis das Aräometer wieder eben ... tief in das W. sinkt wie vorher. (Chem. News **71**. 16. 12/7.) BODLÄNDER

B. W. Gerland, *Über Kuhlmann's Wagen mit Spiegelablesung.* Der Vf. ... schreibt und empfiehlt die von KUHLMANN (**95**. I. 194) eingeführte Benutzung ... konkaven Cylinderspiegels für die Ablesung der Schwingungen an der Skala. ... Soc. Chem. Ind. **14**. 551—52. 29/6. Manchester. Section. [24/5.*].) BODLÄNDER.

M. G. Mercier, *Ein neues Ureometer.* Der Apparat ähnelt dem von DE... und setzt sich in der Hauptsache aus folgenden drei kommunizierenden Ge... zusammen: 1. der mit einem Glashahn versehenen Röhre *C*, mit Einteilung in $^1/_{10}$ ccm; 2. der gleich grofsen Röhre *T*, welche nur zum richtigen Einstellen der Hg-Niveaus von *C* und *R* dient; 3. dem Hg-Reservoir *R*, welches mit *CT* durch einen Gummischlauch verbunden ist u., an einer Schnur hängend, durch eine Kurbel *tr* hoch und niedrig gestellt werden kann. Hinter *C* ist eine Milchglasplatte zum besseren Ablesen angebracht. *H* ist ein Thermometer. Bei Ausführung einer N-Bestimmung werden in den Glascylinder *E*, während *r* geöffnet ist, 15 ccm unterbromigsaures Na gegeben, ferner 2 ccm des zu untersuchenden Urins u. 2 ccm Zuckerlösung (5 %ig) in das Röhrchen *t*. Letzteres läfst man dann vorsichtig, um jede Mischung zu vermeiden, auf den Boden von *E* gleiten, schliefst darauf *E* gut mit einem Gummistopfen, und stellt das Hg mit Hilfe von *tr* auf den Nullpunkt von *C* ein. Hahn *r* wird nun geschlossen und *Et* umgewendet, dafs die Fll. sich gut mischen. Während der darauf folgenden Gasentwicklung sorgt man durch Drehen von *tr* dafür, dafs das Hg-Niveau der drei Gefäfse zu einander stets dasselbe bleibt. Nach beendeter Rk. wird *E* durch Eintauchen in kaltes W. auf 15° C. abgekühlt, und die Hg-Niveaus von *C* und *R* werden genau eingestellt. Das gewonnene Volum *N* kann dann di... auf Harnstoff umgerechnet werden. (J. Pharm. Chim. [6.] **2**. 11—15. 1/7. Pa... V. SODE...

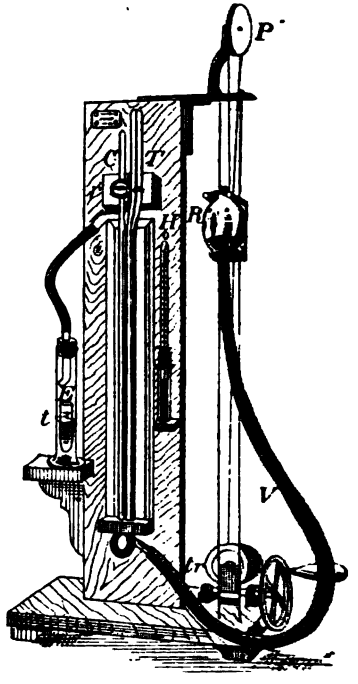


Fig. 36.

Paul Liechti, *Apparat zum Abmessen kleiner Quecksilbermengen bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl-Wilfarth.* Der App. (Fig. 37) besteht aus einem Hahn mit kleinem, oben angeschm. Behälter für das Hg, der zum Schutz gegen Staub in mit durchbohrtem Kork u. einer Glasröhre verschlossen ist. Der Hahn besitzt eine kleine kegelförmige, polierte Ausbohrung zur Aufnahme des Hg. Kommuniziert die Bohrung mit dem Hg-Behälter, so tritt Luft aus der Hahnbohrung, worauf sich diese mit Hg füllt, das nach einer Drehung um 180° in den darunter stehenden Kolben fällt. Der App. ist eine Verbesserung des WRAMPELMEYER'schen App. und ist so eingerichtet, daſs die Bohrung genau 1 g Hg faſst. Bezugsquelle: C. DESAGA, Heidelberg. (Z. Anal. Chem. **34**. 169—170. Bern. Chem. Vers.- und Kontrollstation d. Universität.) HEFEMANN.

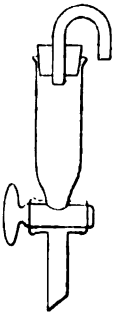


Fig. 37.

Ed. Jordis, *Analyse durch Elektrolyse in milchsaurer, bezw. glykolsaurer Lösung.* Milchs. eignet sich in auſsergewöhnlichem Maſse für die Verwendung bei der Elektrolyse, da sie durch den Strom in CO_2 und Aldehyd gespalten wird, welche der weiteren Analyse der betreffenden Lsg. nicht hinderlich sind, und da auch Chloride u. Nitrate in milchsaurer Lsg. gute Metallbeschläge geben. Durch sehr ausgedehnte Verss. wurden zunächst für Zn folgende Abscheidungsbedingungen festgesetzt: Die Zn-Lsg. muſs annähernd neutral sein. Auf eine Metallmenge bis je 0,2 g werden 5 g milchsaures Ammon, 2 g Milchs. u. 2 g $(NH_4)_2SO_4$ zugesetzt. 1 g Metall scheint das zulässige Maximum in der zu elektrolysierenden Lsg. zu sein. Nach einstündiger Wirkung des Stromes muſs die freigewordene Säure durch NH_3 abgestumpft werden, doch so, daſs deutlich saure Rk. bleibt. Binnen 3—6 Stdn. werden ebenso gut 2 g wie 0,1 g Zn völlig abgeschieden. Die Stromstärke wird im Elektrolyten anfangs auf N.-D_{100}. = 1 A. gehalten, nach einer Stunde auf 0,6 A. vermindert. Die Temperatur darf 50° nicht übersteigen und wird zweckmäſsig unter 45° gehalten. Rühren beschleunigt die Abscheidung. Bei Anwendung von $ZnCl_2$ oder ZnN_2O_6 muſs die S. in kürzeren Pausen abgestumpft werden. Das Nitrat verlangt N.-D_{100}. >0,5 A. Die Spannung im Primärstrom muſs mindestens 5 Volt betragen; zweckmäſsig werden 6 Volt oder 3 Akkumulatorzellen verwandt. Die gebrauchten Platinschalen (v. MILLER und KILIANI, Lehrbuch S. 11) werden in bekannter Weise erst verkupfert; der Anodenabstand wird auf 1,5 cm reguliert. Für Glykols. gilt dasselbe, doch schlieſst der hohe Preis (150 Mark pro Kilogramm) ihre allgemeinere Anwendung aus. Weiter wurde die quantitative Bestimmung des Hg untersucht, sie ergab in der milchsauren Lsg. keinen Vorteil gegenüber der salpetersauren.

In der Galvanoplastik und Galvanostegie lassen sich die Laktate mit vielem Vorteil an Stelle der Cyanide verwenden. Auf Fe u. Zn läſst sich aus dem milchsauren Bade Cu direkt festhaftend in beliebiger Menge niederschlagen, ebenso Ag auf verquicktem Messing. Legierungen können in verschiedener Zus. und Farbe erhalten werden. (Ztschr. Elektrotechn. u. Elektrochemie **1895**. 138—48. Lab. v. Prof. v. MILLER. Techn. Hochsch. München.) SCHMITZ-DUMONT.

E. P. Perman und **W. John**, *Eine neue Methode der Titerstellung von Säuren.* Die Vff. empfehlen Borax als Urmaſs für die Alkalimetrie, weil das Salz leicht rein zu erhalten ist, ein hohes Äquivalentgewicht besitzt und sich mit Methylorange als Indikator leicht titrieren läſst; 1 Mol. Borax wird durch 1 Mol. H_2SO_4 neutralisiert. (Chem. News **71**. 296. 21/6.) BODLÄNDER.

H. Droop Richmond, *Notiz über titrierte Säurelösungen.* Die von PERMAN u. JOHN (vorst. Ref.) vorgeschlagene Benutzung des Borax als Urmafs der Acidimetrie ist nicht neu. Es ist wichtig, den Wassergehalt des benutzten Borax durch halbstünd. Erhitzung in der Muffel festzustellen, und sich nicht darauf zu verlassen, dafs das Salz 10 Mol. Krystallwasser enthält. Methylorange wird von einem braunen Farbstoff, durch den es zuweilen verunreinigt ist, am besten durch Umkrystallisieren aus A. befreit. Die Boraxlsg. darf nicht zu konzentriert sein, weil bei Ggw. von viel Neutralsalzen der Farbenumschlag unscharf ist. Normalschwefelsäure stellt man sich am besten durch Wägung einer gewissen Menge Säure von bekanntem D. her; die Tabellen von PICKERING geben die Möglichkeit, die Zus. der Säure aus ihrem D. genau zu bestimmen. Nach den neueren Atomgewichtsbestimmungen neutralisiert 1 g wasserfreier Borax 0,485 75 g H_2SO_4 und 0,361 15 g HCl. Es ist notwendig, titrierte Säuren vor der Absorption von CO_2 zu schützen, namentlich, wenn man Phenolpthaleïn als Indikator anwendet. (Chem. News **72**. 5—6. 5/7.) BODL.

John Hughes, *Die Bestimmung des Wassers in Handelsproben von Ammonsulfat.* Käufliches Ammonsulfat verliert sehr leicht etwa $^1/_2$% W., während man die Probe für die Analyse zerkleinert. Hierauf sind manche Differenzen zwischen den Analysenresultaten verschiedener Chemiker zurückzuführen. Es ist notwendig, eine Wasserbestimmung in dem Material, wie es eingeht, zu machen und eine im gepulverten Material und die Angaben auf das Rohmaterial zu beziehen. Häufig nimmt der Wassergehalt vom oberen zum unteren Ende des Sackes hin um 1% zu, und das ist bei der Probenahme zu beachten. Der Gehalt an freier S. im Ammonsulfat mufs bestimmt werden, weil, wenn derselbe nicht mehr als $^1/_2$% beträgt, man das Salz in Säcken statt in Fässern transportieren kann. (Chem. News **72**. 6—7. 5/7.) BODL.

Keller und **Maas**, *Schwefelbestimmung in gerösteten Kupfererzen und kupferhaltigen Schwefelkiesen.* 0,5 g der feinpulverisierten Probesubstanz werden in 5—6 g im Nickeltiegel bis zur Entfernung des W. geschmolzenes KOH eingetragen u. dann nach Steigerung der Hitze bis Rotglut 1 g Natriumsuperoxyd zugegeben. Nach 5 Min. ist die Oxydation vollständig. SO_3 wird in der erkalteten Schmelze wie gewöhnlich bestimmt. Werden auf 1 g Superoxyd mehr wie 6 g KOH verwendet, so geht Cu in Lsg., wodurch Titrierung der SO_3 nach WILDENSTEIN ausgeschlossen wird. (Journ. of Franklin-Inst. **1895**. 286; Berg.-Hüttenm.-Ztg. **54**. 235.) SCHMITZ-D.

F. A. Gooch und **C. F. Clemons**, *Die Bestimmung der selenigen Säure durch Kaliumpermanganat.* Vff. empfehlen zur Bestimmung geringer Mengen von seleniger S. (bis zu 0,25 g SeO_2) folgende Methode: Zu der Lsg. der selenigen S., die nicht mehr als 5% ihres Vol. konz. Schwefels. enthält, giebt man $^1/_{10}$N.-Kaliumpermanganatlsg., bis die Fl. über dem sich ausscheidenden braunen Nd. die charakteristische Färbung zeigt. Darauf fügt man so viel einer titrierten Oxalsäurelsg. hinzu, dafs der Nd. sich l. Den Überschufs an Oxals. titriert man mit Permanganat zurück bei 50—60° C. Die Einstellung der Oxalsäure- und Permanganatlsg. soll unter gleichen Bedingungen in bezug auf Säuregehalt und Temperatur erfolgen. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] **50**. 51—54. Juli. Kent. Chem. Lab. of Yale College.) HAEFCKE.

James Walker u. **James Henderson**, *Bestimmung der Halogene nach Carius-Volhard.* Die von den Vffn. (**95**. I. 758) empfohlene Halogenbestimmung in organ. Verbindungen durch Erhitzung mit Salpetersäure und gewogenem Silbernitrat und Zurückmessung des überschüssigen Silbers nach VOLHARD ist von KÜSTER (S. 68) verworfen worden, weil ein Teil des Silbers durch das Glas der Einschlufsröhre gebunden wird. Diese Bindung erreicht aber nur bei Temperaturen über 300° eine beträchtliche Höhe. Wendet man 2 ccm HNO_3 D. 1,5 an, statt der von KÜSTER empfohlenen geringeren Menge, so genügt es zur vollständigen Zerstörung der organ.

Substanz, 3 Stunden auf 250—260° zu erhitzen, wobei eine Bindung von Silber durch das Glas nicht stattfindet. Die maßanalytisch für p-Dichlor- und p-Dibrombenzol erhaltenen Werte stimmen mit den auf gewichtsanalytischem Wege gewonnenen Zahlen gut überein. (Chem. News **71**. 295—96. 21/6.) BODLÄNDER.

F. A. Gooch u. **Charlotte Fairbanks**, *Die Bestimmung der Halogene in einem Gemenge von Silbersalzen.* Eine der besten Methoden ist die elektrolytische Reduktion der geschmolzenen Chloride und Bromide, obwohl die Beseitigung des Filters, das Auswaschen des schwammigen Silbers u. das Bestreben des freien Cl, die Platinelektroden anzugreifen, schwierige Hindernisse sind. Vff. überwanden dieselben, indem sie die Salze in einem Siebtiegel auf Asbestfilter sammelten, das mit einer durchlochten dünnen Platinscheibe bedeckt war. Nach dem Auswaschen wurde bei 150° getrocknet, gewogen, der bedeckte Tiegel auf einen Amboß gestellt und mit kleiner Lötrohrflamme das Schmelzen der Masse herbeigeführt. Darauf wurde der Tiegel mit einer 10%ig. Lsg. von Oxals. in 25%igem A., welche bei ausreichendem Leitungsvermögen leicht auswaschbar ist und das erzeugte Cl absorbiert, beinahe gefüllt, und ein Strom von 0,25—0,5 Amp. in der gewohnten Weise durchgeleitet, indem der Tiegel als negative Elektrode diente. Nach beendeter Reduktion wurde die Fl. mit der Pumpe abgesaugt, der Rückstand ausgewaschen, bis zur dunklen Rotglut erhitzt und gewogen. Sobald Jodsilber zugegen war, versagte die Methode, da das entstehende Jod sofort wieder auf das Silber einwirkte. In diesem Falle erwies sich eine alkoh. Lsg. von essigsaurem Ammon brauchbar. Die angeführten Analysenresultate sprechen für die Brauchbarkeit beider Methoden. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] **50**. 27—32. Juli. Kent. Chem. Lab. of Yale College.) HAEFCKE.

P. Jannasch und **A. Röttgen**, *Über die quantitative Bestimmung des Fluors durch Austreiben desselben als Fluorwasserstoffgas.* Vff. machen das Fluor durch konz. Schwefels. in einem ganz aus Platin bestehenden App. frei. Derselbe besteht aus einem Destillierkölbchen, dessen Kugel 75 ccm faßt. Der 11 cm lange Hals trägt etwa in der Mitte ein 22 cm langes, am Ende senkrecht nach unten gebogenes Rohr, welches luftdicht in den Hals eines umgestülpten Platintrichters paßt, der auf dem Boden der als Vorlage dienenden Platinschale ruht. Der Kolbenhals ist mit einer Platinkapsel verschlossen, welche zwei Einleitungsröhren trägt, wovon die eine dicht unter der Oberfläche endet, während die andere bis fast auf den Boden der Kugel reicht. Die Verbindungen werden mit einer konz. Benzol-Guttaperchalsg. gedichtet. Nachdem die Substanz (Fluornatrium) eingewogen und die Vorlage mit reiner Natronlauge beschickt ist, leitet man nach Zugabe von 20 ccm konz. H_2SO_4 durch das lange Rohr getrocknete Kohlensäure, durch das kurze getrocknete Luft durch den Apparat und erhitzt das Platinkölbchen in einem Bade von konz. Phosphorsäure allmählich auf 155—160°. Nach vier- bis sechsstündigem Erhitzen ist die Operation vollendet. Die Fluornatriumlsg. in der Vorlage wird bei Siedehitze mit Chlorcalcium versetzt. Der Nd. wird nach 1—2 Stdn. filtriert, mit h. W. ausgewaschen und noch feucht mit dem Filter in einer tarierten Platinschale geglüht. Die M., welche aus Fluorcalcium und etwas kohlensaurem Kalk (aus der Natronlauge) besteht, wird zur Entfernung von letzterem feucht mit Essigs. erwärmt, worauf man zur Trockene dampft, den Rückstand zur Lsg. des essigsauren Calciums mit Wasser behandelt und das unl. Calciumfluorid abfiltriert, auswäscht u. nach dem Veraschen schwach glüht. Dieses Verf. lieferte sehr genaue Resultate. Vff. beabsichtigen, es auf die Analyse fluorhaltiger Mineralien anzuwenden. (Z. Anorg. Ch. **9**. 267—73. 8/7. [19/4.] Heidelberg. Univ.-Lab.) MEYER.

Vincent Edwards, *Die praktische Ausführung der Pelouze'schen Methode.* Man löst 10 g eines Nitrat enthaltenden Düngemittels in W., filtriert, bringt das Filtrat auf 200 ccm u. kocht 20 ccm davon mit 50 ccm einer Lsg., die aus 100 g krystallisiertem

Eisenvitriol, 100 ccm konz. H_2SO_4 und Auffüllung mit W. bis zum Liter bereitet worden ist, in einem mit gut schließendem Kautschukventil versehenen Kolben auf dem Sandbade ein, bis der Rückstand dickflüssig ist. Dann läßt man abkühlen, fügt 100 ccm W. hinzu und titriert mit einer Lsg., die 14,742 g Kaliumpyrochromat im Liter enthält, von der also 1 ccm 0,0085 g $NaNO_3$ oder 0,0101 g KNO_3 entspricht. Als Endrk. dient das Ausbleiben der Bläuung, wenn ein Tropfen der Lsg. mit einem Tropfen Ferricyankaliumlsg. vermischt wird. Durch eine gleiche Behandlung der Ferrosulfatlsg., aber ohne Zusatz von Nitrat, erfährt man den Verbrauch der Lsg. an Pyrochromat und aus der Differenz ermittelt man den Gehalt an Nitrat. Es wurden in der einzigen mitgeteilten Kontrollbestimmung 19,55 statt 19,10% $NaNO_3$ gefunden. (Chem. News **71**. 307. 28/6.) BODLÄNDER.

Giovanni Sani, *Modifikation der Bestimmungsmethode für lösliche Phosphorsäure in Thomasschlacken.* Vf. empfiehlt, um Zeit zu sparen, die Bestimmung folgendermaßen auszuführen. 5 g Substanz werden mit 100 ccm W. gekocht und dabei mit 10%ig. Citronens. gesättigt. Zu dieser Lsg. fügt man 200 ccm Ammoniumcitratlsg., erwärmt eine Stunde auf dem Wasserbade unter fleißigem Rühren, bringt auf 500 ccm und verfährt im übrigen wie bisher mit dem Nd. Vf. erhält mit dieser Modifikation Resultate, die mit denen übereinstimmen, welche auf die von WAGNER vorgeschriebene Methode gewonnen werden. (Staz. sperim. agric. ital. **38**. 275—78. Mailand. K. agr. Stat.) FROMM.

Ad. Carnot, *Über die Bestimmung geringer Mengen Arsen.* Das durch Fällen erhaltene Gemisch von Arsentri- und Pentasulfid mit S wird mit w. NH_3-Wasser gewaschen, wobei S zurückbleibt, die Lsg. wird mit $AgNO_3$ versetzt, wodurch Ag_2S, arsenigsaures u. arsensaures Ammonium gebildet wird, nach der Gleichung:

$$As_2S_3 + 6AgNO_3 = 3Ag_2S + As_2O_3 + 3N_2O_5.$$

Nach dem Kochen der Fl. wird dieselbe mit einigen Tropfen H_2O_2 und mit überschüssigem NH_3 gekocht und dadurch alle arsenige S. in Arsens. übergeführt. Nach dem Verjagen des NH_3 wird mit einigen Tropfen HNO_3 angesäuert. Dann wird aus der entstandenen Lsg. alles etwa entstandene Chlor als AgCl gefällt. Zum Filtrat fügt man dann eine salpetersaure Lsg. von Wismutsubnitrat, neutralisiert mit NH_3 u. kocht einige Minuten. Der dann entstandene Nd., ein Gemisch von Wismuthydrat u. Wismutarseniat, wird dann durch Kochen mit W., welches $^1/_{15}$ seines Vol. an Salpeters. von 36° Bé. (D. 1,33) enthält, gel., wobei das Wismutarseniat vollkommen unl. zurückbleibt. Der Nd. wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, gewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen. Dieser Nd. hat die Formel $As_2O_5Bi_2O_3 + H_2O$, enthält also 21,067% Arsen oder 32,303% Arsensäure. Der Nd. darf nur getrocknet, nicht calciniert werden. Eine Reihe von Verss., bei welchen Lsgg. mit einem Gehalt von 0,002 976 As angewandt wurden, ergaben als größte Abweichung 0,2 mg. Alle anderen Abweichungen waren geringer als 0,05 mg. Die Methode ist also sehr genau. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 20—22. [1/7.*].) HESSE.

P. Jannasch und **F. Schmitt**, *Über Metalltrennungen in einem Chlorwasserstoffstrome. 2. Mitteilung.* (Vergl. **95**. I. 362.) 1. Trennung von Arsen und Blei. Die Behandlung der Substanz im HCl-Strome wurde unter Benutzung des (**94**. II. 109) beschriebenen Apparates ausgeführt. Die Vorlagen enthielten 10% Salpetersäure. Das Gemisch wird im Paraffinbade allmählich auf 200° erhitzt, wobei das Arsen als Chlorür übergeht (Bestimmung als arsensaure Ammoniak-Magnesia). Das rückständige Chlorblei kann als solches gewogen werden oder wird nach Auflösen in HCl-haltigem W. gefällt.

2. Trennung von Arsen und Kupfer. Man hat hier eine Temperatur von 300° anzuwenden, die man am besten in einem mit Glimmerfenstern versehenen

Luftbade aus Nickelblech erzielt, welches die Form einer tiefen Mulde hat und mit einem Flachbrenner erhitzt wird.

3. Trennung von Arsen und Eisen. Die Destillation wird bei 110—120° ausgeführt.

4. Das Verhalten von Arsen und Zinn im Salzsäurestrom. Eine Trennung dieser beiden Metalle im Salzsäurestrom ist, da beide Chloride flüchtig sind, nicht zu erreichen.

5. Trennung von Zinn und Blei. Die Dest. des Zinnchlorids ist bei 200° nach $^1/_2$ Stde. beendigt. Da man den Vorlageninhalt wegen der Flüchtigkeit von $SnCl_4$ nicht konzentrieren kann, so versetzt man ihn mit NH_3 u. Schwefelammonium u. fällt durch Zufügen von HCl das Schwefelzinn aus. Der mit ammonnitrathaltigem Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschene Nd. wird bei 90° getrocknet und im Rosetiegel, zuletzt im Sauerstoffstrome geglüht.

6. Trennung von Zinn und Kupfer. Die Trennung geschah glatt bei zweistündigem Erhitzen auf 250—300° im Nickelluftbade. Das rückständige Kupferchlorid enthält mitunter kleine Mengen Chlorür.

7. Trennung von Zinn und Eisen. Die Trennung geschah bei einstündigem Erhitzen auf 120°. (Z. Anorg. Ch. **9**. 274—82. 8/7. [24/4.] Heidelberg. Univ.-Lab.)

MEYER.

E. A. Schneider, *Nachweis kleiner Mengen Kaliumcyanat im Cyankali.* Kobaltacetat giebt mit Kaliumcyanat noch in 0,5%ig. wss. Lsg. eine blaue Färbung, in Lsg. von 90—95%ig. A. kann man noch 0,0033 g Kaliumcyanat auf 100 mit Kobaltacetat nachweisen. Da kleine Mengen von Cyankalium diese Rk. beeinträchtigen, verfährt Vf. wie folgt. Durch die möglichst konz. Fl., welche geprüft werden soll, wird CO_2 zur Zers. des Cyanids und Austreibung der Blausäure geleitet. Die zurückbleibende Fl. wird mit A. versetzt, filtriert und das Filtrat mit Kobaltacetat geprüft. Müssen gröfsere Mengen verarbeitet werden, so l. man 20 g Cyankalium in möglichst wenig W., fällt mit A. den gröfsten Teil des Cyankaliums aus und behandelt das Filtrat analog. Vf. kann mit diesen Methoden noch 1—0,35 Tle. Kaliumcyanat in 100 Tln. Cyankalium nachweisen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1540—41. 15/7. [24/6.] Zürich. Chem.-techn. Lab. d. Polytechn.)

FROMM.

Henri Lasne, *Über die Bestimmung der Thonerde in den Phosphaten.* Zur Bestimmung des Al giebt Vf. folgendes Verf. an. Das Phosphat wird mit HCl zur Trockne verdampft zur Zers. und zum Unlöslichmachen der SiO_2. Es werden nur 1—$1^1/_2$ ccm HCl auf 1 g Phosphat verwandt. Auf $1^1/_4$ g in Lsg. befindlichen Phosphats wird nun eine Lsg. von 5 g NaOH (frei von Si und Al) und 1 g Natriumphosphat bereitet und mit der Phosphatlsg. vermischt, die Lsg. auf 100° erhitzt (eine Stunde lang). Dann wird auf 250 ccm aufgefüllt (man fügt zur Korrektur des Vol. des Nd. 0,5 ccm H_2O hinzu). Von der filtrierten Lsg. werden nur 200 ccm angewandt, welche dann 1 g Phosphat enthalten. Die Lsg. wird angesäuert, NH_4Cl und NH_3 in schwachem Überschufs zugefügt, der entstehende gelatinöse Nd. wird mit verd. HCl wieder aufgelöst und gekocht. Zu der so erhaltenen Lsg. werden 3,5 ccm einer 10%igen reinen Ammoniumphosphatlsg. (enthält ca. 0,187 g Phosphors.) gegeben, mit NH_3 neutralisiert, auf ca. 250 ccm verd. u. dann nach Zusatz von 1,5 g Ammoniumhyposulfit $^1/_2$ Stde. gekocht, 5 Tropfen Ammoniumacetat zugefügt und nochmals 10 Min. gekocht. Der entstandene Nd. wird abfiltriert, gewaschen und calciniert. Durch Multiplikation des Gewichts des Nd. mit 0,418 erhält man das Gewicht der Thonerde. Man fügt noch 0,8 mg hinzu, um der festgestellten Löslichkeit Rechnung zu tragen. Zahlreiche, mit dieser Methode angestellte Verss. haben ergeben, dafs dieselbe absolut genau ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 63—66. [1/7.*].)

HESSE.

Georges, *Nachweis von Alaun in Weinen.* Der in Naturweinen zulässige Th erdegehalt beträgt pro Liter 0,03 g (= 0,3 Alaun ca.). Die folgende Methode, w auf Erzeugung eines Nd. von gerbsaurer Thonerde beruht, ist geeignet zur Erken eines Alaunzusatzes zu Rotweinen. Setzt man nämlich zu einem roten Natur etwas Tannin und dann so viel essigsaure Na-Lsg., dafs deren Essigsäureg mindestens der Acidität des Weines entspricht, so färbt sich die Fl. anfangs dunkler und beginnt, sich erst nach ca. 8—10 Minuten unter Ausscheidung schwachen weinroten Nd. zu trüben, welcher, ausgewaschen und geglüht, eine liche Asche von Fe_2O_3 u. Al_2O_3 hinterläfst. Ein alaunter Wein giebt, den glei Bedingungen unterworfen, wenn der Alaunzusatz mehr wie 0,3 g pro Liter bet sofort, wenn der Zusatz geringer ist, nach 1—2 Minuten einen charakteristisch krümeligen, weifsvioletten Nd., dessen Asche heller, wie die eines reinen Weines Zur Unters. werden 20 ccm Wein mit 2 ccm Tanninlsg. (Tannin 3,4 g auf 100 c und dann mit 4 ccm essigsaurer Na-Lsg. (kryst. essigsaures Na 24 g auf 100 c versetzt, umgeschüttelt und stehen gelassen. Entsteht nach 5 Min. ein Nd. von obigen für alaunte Weine angegebenen Eigenschaften, so kann sicher auf einen Al zusatz geschlossen werden, während ein Klarbleiben oder eine leichte Trübung Reinheit des Weines anzeigt. Als Kontrolle ist zuletzt eine Al-Bestimmung das eignetste. (J. Pharm. Chim. [6.] **2**. 22—26. 1/7. Val de Grâce.) v. Sodex

A. Kreichgauer, *Zur quantitativen Bestimmung des Bleies.* Aus den eingeh den und sehr sorgfältigen Unterss. über die elektrolytische Abscheidung des Bl sei nur hervorgehoben, dafs der abgeschiedene Nd. in keinem Falle Bleisuperox hydrat, sondern stets wasserfreies Superoxyd ist, ferner, dafs die Bedingungen einen festhaftenden metallähnlichen Nd. hauptsächlich in der Gleichheit der Fläch dichte u. in der Entfernung der schädlichen Gase bestehen. Ausgezeichnet bew hat sich hierbei als Anode die im Sandstrahlgebläse mattierte Classen'sche Sch bei welcher infolge der „Spitzenwirkung" die Gesamtoberfläche während der Elek lyse annähernd gleich geladen ist, und welche die Adhäsion des PbO_2 am Pl erhöht. Die Abscheidung läfst sich durch Erwärmen der Schale auf 50—80° schleunigen; im übrigen hängt die Geschwindigkeit der Abscheidung von der K zentration der Lsg., von der Gröfse der Oberfläche und von der Stromstärke Bei 0,1 Amp. ($N.\text{-}D_{100}$. = 0,14) und 9—13 Volumproz. Salpetersäure werden festhaftende Ndd. erhalten. Die Anwendung der elektrolytischen Fällung auf Analyse des Bleiglanzes beruht auf dem Vorschlag von Medicus, nach welchem Bleisulfid in HCl gel., das Chlorid bis zur Wiederauflösung mit Kalilauge vers ferner durch Einleiten von Kohlensäure Carbonat gefällt und dieses in Nitrat gewandelt wird. Bei diesem Gange wirkt störend nur die Ggw. von Antimon. geringen Mengen gelingt dessen Trennung, wenn man die alk. Lsg. der Chloride Weinsäure versetzt, einige Zeit auf 70—90° erwärmt und dann CO_2 einleitet. Lsg. des Nitrates wird nach der angegebenen Vorschrift elektrolysiert.

Aufser der elektrolytischen Fällung wurde die Methode der Fällung mit B aus alk. Lsg. einer Prüfung unterzogen. Dieses Verf. ist zunächst nicht anwend bei der Analyse zinkhaltiger Bleiglanze, da das Zink bei der Oxydation durch B wahrscheinlich als Zinkplumbat, mitgerissen wird. Die Vorbereitung des Mine geschieht ähnlich wie bei der elektrolytischen Methode. Die saure Lsg. des B glanzes wird mit Kalilauge versetzt und durch eine Siebplatte unter schwac Druck der Saugpumpe filtriert. Die auf 50—60° erwärmte Lsg. wird dann nach Vorschrift von Medicus mit Bromdampf behandelt, wobei das Blei als Supero ausfällt, welchem Kaliumplumbate beigemengt sind. Das Kali läfst sich durch la Auswaschen mit W. vollständig entfernen. Das Filtrieren geschieht am besten dem Gooch'schen Tiegel. Der Nd. wird bei 120° getrocknet. Aufserdem giebt noch gewisse nützliche Handgriffe zur Ausführung des Filtrierens und Auswasch

Bei der Behandlung des Bleiglanzes mit Natriumsuperoxyd, wie sie HEMPEL vorschlug, geht das Blei nicht, wie letzterer annahm, als Bleioxydnatrium in Lsg.; es scheidet sich vielmehr in der Schmelze direkt Bleisuperoxyd ab. Auch die Schwefelbestimmung ist wegen des festen Haftens der Schmelze am Silbertiegel mit Schwierigkeiten verbunden.

Bei Abwesenheit von Antimon oder bei Ggw. nur geringer Mengen hält Vf. die elektrolytische Methode für die beste; auch die Methode der Bromfällung giebt für die Technik hinreichend gute Resultate. Die Bestimmung des Bleies als Sulfat ist beinahe nur dann genau, wenn von Metallen nur Blei allein vorhanden ist. (Vergl. hierzu die von JANNASCH und KAMMERER ausgearbeitete Analyse des Bleiglanzes mittels ammoniakal. Wasserstoffsuperoxyds [S. 256]. D. Ref.) (Z. Anorg. Ch. **9**. 89—125. 18/6. [25/3.] Würzburg. Technolog. Inst. d. Univ.) MEYER.

L. **Sostegni**, *Über einige Methoden zur Analyse von Kupfersalzen.* Bei der elektrolytischen Analyse englischen Kupfersulfats bemerkt Vf. neben dem ausgeschiedenen Kupfer Spuren von Arsen. Die elektrolytische Analyse braucht viel Zeit und Aufmerksamkeit; Vf. zieht dem LECLANCHÉ-Element das von BUNSEN-POGGENDORFF vor. — Die Methode, das Kupfer mit metallischem Zink niederzuschlagen, liefert nach Vf. zu hohe Werte, vermutlich, weil sich basische Salze mit absetzen. — Mit der von A. BORNTRÄGER vorgeschlagenen Titration mit Natriumsulfid erhält Vf. schwankende Resultate. Vf. schlägt vor, hierbei Papier, welches mit basischem Bleiacetat getränkt ist, als Indikator zu verwenden. Solches Papier ist bei der Aufbewahrung vor CO_2 zu schützen. — Bei der Titration des Kupfers mit Ferrocyanat nach SPICA, bei welcher Eisenchloridpapier als Indikator dient, ist nach Vf. die Endrk. schwer zu erkennen. — Die Methode, bei welcher das Kupfer als Oxydul abgeschieden und im ALLIHN'schen Röhrchen reduziert wird, braucht viel Zeit und liefert nach den Verss. des Vfs. kupferhaltige Filtrate. — Vf. bedient sich mit Erfolg des folgenden Verf.: 1 g des Kupfersulfats wird in 25 ccm W. gel., hierzu 15 ccm einer alk. Seignettesalzlsg., wie sie bei der FEHLING'schen Lsg. gebraucht wird, und dann noch 25 ccm W. gefügt. Zu dieser Lsg. fügt man nach und nach Zuckerlsg., läfst 9 Min. sieden, fügt abermals 25 ccm W. hinzu, läfst absitzen und dekantiert vorsichtig über ein Filter. Hier wird das Oxydul rasch gewaschen. Nach dem Trocknen wird das Oxydul und dann die Filterasche in ein Platinschiffchen gebracht und letzteres auf ein Asbestpapier in ein Rohr von schwer schmelzbarem Glas gestellt. Durch dieses Rohr passiert ein Strom gewaschenen und getrockneten Wasserstoffgases, in welchem das Oxydul reduziert wird. So kommt das Kupfer als Metall zur Wägung. Das Kupfer kann leicht vom Platin abgewischt werden, nur selten ist die Verwendung von HNO_3 zu dessen Entfernung nötig. Vf. erhält mit seiner Methode gute Resultate. Kleine Mengen von Eisen stören dabei nicht, gröfsere Mengen müssen vorher entfernt werden. — Der eben beschriebene App. kann auch statt eines ROSE'schen Tiegels zur Bestimmung des Kupfers als Sulfür verwendet werden, auch kann man denselben bei entsprechender Modifikation der Methode mit gutem Erfolg zur Zuckerbestimmung verwerten. (Staz. sperim. agric. ital. **28**. 167 bis 180. 31/3.) FROMM.

Heath, *Die Kupferproben am Obernsee.* In Produkten, welche wie Schlacken <1,25% Cu enthalten, wird dasselbe kolorimetrisch in der ammoniakalischen Lsg. bestimmt. Oft zeigen die blauen Cu-Lsgg. einen grünlichen Schein, welcher auf Vorhandensein organischer Substanz und dadurch bedingte unvollständige Fällung des Fe durch Ammoniak zurückzuführen ist. Diese minimalen Spuren organischer Substanz können vom Paraffin der Flaschenstöpsel oder von Kohlenstaub herrühren. Sorgfältig ausgeführt, stimmen die Resultate bis auf 0,03% mit der elektrolytischen Bestimmung überein. Für Amalgamierprodd. wird die elektrolytische Methode wie

folgt angewandt: 0,07—0,15 g werden in 5 ccm W. und 6 ccm HNO_3, D. 1,4, durch Kochen gel., mit 60 ccm W. verd. und tropfenweise mit Ammoniak bis zur Fällung des Fe versetzt; weiter wird H_2SO_4 bis zur Lsg. des Nd., dann noch 25—40 Tropfen im Überschufs zugegeben und nun die Fl. elektrolysiert. Für zuverlässige Bestimmung in grofsen Haufwerken gediegenes Cu haltenden Materials wird als genauestes Verf. die Feuerprobe benutzt. Für reiches Erz werden auf 1000 Tle. Probegut 70—50 Na_2CO_3 (aus Dicarbonat), 70—50 Borax (geschmolzener), 70—0 Sand, 250 Probierschlacke und 300 Weinstein, für armes Erz 150—200 Na_2CO_3, ebensoviel Borax und 350 Weinstein beigemengt u. diese Beschickung mit auflutiertem Deckel binnen 20 Min. geschmolzen. Das Resultat kann um 0,1—0,3% vom wahren Cu-Gehalte abweichen. Bestimmt man noch im erhaltenen Regulus Fe und Cu in der Schlacke, so läfst sich hiernach das Resultat sehr genau berichtigen. (Engin. Min. J. **1895**. 20/4.; Berg.-Hüttenm.-Ztg. **54**. 236—38.) SCHMITZ-DUMONT.

G. Lunge, *Zur Analyse von Weifsblech.* Um Sn, auf dessen Bestimmung es meistens allein ankommt, von dem Fe bequem und schnell zu trennen, werden 2 bis 3 g des Bleches in Streifen von 2—3 cm Länge und 3—5 mm Breite zerschnitten, in die Kugel einer trockenen Kugelröhre gebracht, deren einer Rohransatz rechtwinkelig nach unten gebogen in die erste von zwei Peligotröhren taucht. An die zweite Absorptionsröhre ist noch ein kleiner ERLENMEYER-Kolben angeschlossen. Wird nun trockenes Cl in das Kugelrohr eingeleitet, so destilliert $SnCl_4$ in die Vorlagen über und l. sich zum Teil in dem Wasser der Vorlagen, während ein Teil als Metazinnsäure abgeschieden wird. Gegen Ende der Rk. wird gelinde durch eine 3 cm hohe Bunsenflamme, welche 15 cm unter der Kugel sich befinden soll, erwärmt, bis die Oberfläche des Fe gleichmäfsig braun, ohne weifse Flecken, erscheint. Etwa in dem Rohransatz kondensiertes $SnCl_4$ wird durch Fächeln mit der kleinen Flamme völlig in die Vorlage getrieben. Binnen 2—3 Stdn. ist die Operation beendet. Die vereinigten Fll. der Vorlagen werden mit Ammoniak bis zu beginnender Fällung von Metazinns. versetzt, der Nd. durch etwas HCl wieder gel. u. nun mit NH_4NO_3 Metazinns. gefällt. (Z. Angew. Ch. **1895**. 429—31. 15/7.) SCHMITZ-DUMONT.

Matteo Spica, *Über die Aufsuchung der Salicylsäure im Wein.* (Staz. sperim. agric. ital. **28**. 246—56. März. Palermo. K. Agr. Stat. — C. **95**. I. 1084.) FROMM.

Ludwig Stahre, *Eine Citronensäurereaktion.* Citronens. giebt bekanntlich beim Oxydieren Aceton, welches mit Br Substitutionsprodd. bildet, die mit Alkali Bromoform liefern. Diese Eigenschaft läfst sich zu einer Identitätsrk. auf Citronens. verwerten. Werden 2 g Citronens. in 1 g W. gel. und mit 0,1 g Permanganat bis zur Entfärbung erwärmt, so tritt entweder sofort oder nach dem Erkalten Fällung, bezw. Opalisieren ein, wenn 3—5 Tropfen Br-Wasser zugesetzt werden. (Nordisk farmac. Tidskrift **1895**. 141; Pharm. Centr.-H. **36**. 401. 11/7. Stockholm.) V. SODEN.

F. Schaffer, *Über den Nachweis des Martiusgelbs in Teigwaren.* Für die marktpolizeiliche Kontrolle wird empfohlen, 10—20 g der Teigwaren zerbröckelt mit 40 ccm 50—60%ig. A. im Kölbchen unter Umschwenken zu erwärmen. Der bei Ggw. von Farbstoffen gelb gefärbte A. wird durch Zusatz einiger Tropfen HCl entfärbt, wenn Martiusgelb oder Dinitrokresol, wird rot, wenn Metanilgelb, und bleibt gelb, wenn Safran zum Färben verwandt worden war. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **1895**. 251 bis 252. Bern.) SCHMITZ-DUMONT.

Harry C. Jones, *Über die Best. von Ameisensäure durch Titration mit Kaliumpermanganat.* Nach PÉAN DE SAINT-GILLES wird Ameisens. in Alkalicarbonatlsg. durch Kaliumpermanganatlsg. oxydiert. Bei der von LIEBEN (**94**. I. 356) vorgeschlagenen auf dieser Rk. beruhenden Bestimmungsweise bleibt Mangandioxyd suspendiert, dessen Ggw. die Feststellung des Endpunktes erschwert. Der Vf. setzt zu der mit

Alkalicarbonat versetzten Lsg. der Ameisensäure Kaliumpermanganat im Überschufs, wodurch alle Ameisensäure zu CO_2 und W. oxydiert wird. Dann wird mit H_2SO_4 angesäuert, durch eine gemessene überschüssige Menge Oxalsäure das Mangandioxyd und das Permanganat reduziert und die Oxalsäure mit Permanganat zurückgemessen. Die Resultate sind befriedigend. Es gelingt nicht, Ameisensäure neben Oxalsäure dadurch zu bestimmen, dafs erstere in saurer Lsg., letztere in Alkalicarbonatlösung durch Permanganat oxydiert wird, weil auch etwas Ameisensäure in saurer Lsg. der Oxydation unterliegt. (Amer. Chem. J. **17**. 539—41. Juli. Johns Hopkins Univ.)

BODLÄNDER.

Franz Freyer, *Über die Bestimmung der Ameisensäure.* Die Methode der Ameisensäurebestimmung von SCALA beruht auf der Reduktion von Quecksilberchlorid u. Wägung des abgeschiedenen Chlorürs. Dieselbe giebt, wie schon LIEBEN fand, und Vf. bestätigte, keine genauen Resultate. Die Titration der Ameisensäure mit Kaliumpermanganat in alk. Lsg. nach LIEBEN (**94**. I. 356) leidet unter dem Übelstande, dafs durch langsames Absetzen des Braunsteins das Erkennen des Endpunktes erschwert wird. Vf. fand, dafs man durch $^1/_2$—1-stündiges Kochen der Ameisensäurelsg. (enthaltend bis 0,5 g H_2CO_2) mit 50 ccm einer 6%igen Kaliumdichromatlsg. und 10 ccm konz. Schwefelsäure u. Zurücktitrieren der unverbrauchten Chromsäure die Ameisensäure genau bestimmen kann. Die Titration geschieht nach Zufügung von Jodkalium mit Natriumthiosulfat, welches mit Kaliumdichromatlsg. gestellt wird. Zweckmäfsig setzt man nach dem Vorschlage von MEINECKE der zu titrierenden Chromsäurelsg. 10 ccm einer 25%ig. Phosphorsäurelösung zu, um den Farbenumschlag der blauen Jodstärke in ein helles Grün besser hervortreten zu lassen. Die Phosphorsäure mufs vorher mit Permanganatlsg. bis zur schwachen Rosafärbung versetzt sein, um etwa vorhandene phosphorige Säure zu oxydieren.

Da Chromsäure auf gleichzeitig anwesende Essigsäure nicht einwirkt, so eignet sich die Methode zur quantitativen Bestimmung der Säuren in einem Gemisch von ameisensaurem u. essigsaurem Calcium, indem man beide SS. abdestilliert, in einem Teile des Destillates die Gesamtacidität bestimmt und einen anderen mit Kaliumdichromat zur Bestimmung der Ameisensäure kocht. (Chem.-Ztg. **19**. 1184—85. 26/6. Wien. kk. landw.-chem. Vers.-Stat.)

MEYER.

G. Halphen, *Besprechung einiger Punkte der Analyse der Fettkörper.* Die Arbeit enthält eine Zusammenstellung der physikalischen u. chemischen Methoden der Fettanalyse. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 703—15. [5/6.*].)

HESSE.

Krüger, *Vergleichende Fettbestimmungen mit dem Kolibributyrometer und dem Soxhlet'schen aräometrischen Verfahren.* Die Differenzen der mit dem Kolibributyrometer erhaltenen Zahlen gegenüber den mit SOXHLET'schem Verf. erzielten bewegen sich zwischen —0,04 bis +0,12; dieselben fielen in den meisten Fällen geringer aus, als nach letzterem Verf. Der mittlere Fehler des Kolibributyrometers beträgt 0,084, der durchschnittliche +0,067 und der wahrscheinliche Fehler, d. h. jener, der eben so oft überschritten werden wird, als er nicht erreicht wird, ist ±0,057. Setzt man schliefslich die Sicherheit, mit der die aräometrische Methode SOXHLET's zu arbeiten gestattet, zu 100 an, so beträgt die Genauigkeit, mit der nach diesen Unterss. das Kolibributyrometer zu arbeiten vermag, 83,77. (Molk. Ztg. **1895**. Nr. 18; Milch-Ztg. **24**. 307. Erwitte.)

PROSKAUER.

Höft, *Ist das Schleudern bei Milchfettbestimungsmethoden entbehrlich?* Eine sehr schnelle Abscheidung des Fettes findet bei GERBER's Acidbutyrometrie statt; die in 60—70° C. warmem W. 30 Minuten lang stehenden Proben zeigten einen um 0,18% im Mittel geringeren Fettgehalt, als nach dem Schleudern, bei 15 Minuten langem Stehen betrug diese Differenz 0,43%. Auch beim Milchwertmesser von THÖRNER

erfolgt die Abscheidung der Fettschicht ziemlich rasch, aber nicht in dem Maße bei GERBER: Nach 15 Min. langem Stehen wurden im Mittel 0,46%, nach 40 0,38%, nach 1 Stunde 0,43%, nach 2 Stunden 0,16% weniger Fett gefunden nach dem Schleudern. Gleiche Verss. nach BABCOCK's Verf. fielen durchweg befriedigend aus. Für genaue Fettbestimmungen wird demnach die Anwendung Schleuderkraft bei diesen Methoden nicht zu umgehen sein; praktisch verwe dürfte dagegen auch ohne Schleudern, namentlich das GERBER'sche Verf., für Landwirt sein, der einen Vergleich zwischen einzelnen Kühen in Bezug auf ergiebigkeit ziehen will. (Milch-Ztg. **24**. 306—7. Nortrup.) PROSKAU

Agostino Vigna, *Über die Bestimmung des Tannins im Wein.* Statt Zinkacetatlsg. verwendet Vf. mit Erfolg eine Lsg. von Kalialaun zum Niederschl des Tannins. Hierdurch wird Zeit erspart u. das lästige Erwärmen auf dem Wa bade vermieden. Man verfährt wie folgt. Zu 50 ccm Wein wird ein Überm (40 ccm) einer 80%igen Lsg. von Kalialaun gesetzt und darauf genau mit NH_3 tralisiert. Der entstehende Nd. wird auf glattem Filter gesammelt, mit kaltem gewaschen, dann mit W. in das erste Gefäfs zurückgespült, dort in verd. (1 : 4) H (20 ccm) gel. und in gewohnter Weise nach Zusatz von Indigolsg. mit Chamäle titriert. Die Methode ergiebt befriedigende Resultate. (Staz. sperim. agric. ital. 19—22. Asti. Önolog. Experim. Station.) FRO

G. Mancuso-Lima u. **Guiseppe Sgarlata**, *Bestimmung des Glycerins im und indirekte Bestimmung des Mannits in mannithaltigem Wein.* Vff. empf eine Methode, welche den Vorteil hat, wenig Zeit und Geld zu kosten. Die gründet sich zum Teil auf die Beobachtungen, dafs frisch bereitetes ammoniakali Bleihydrat, welches durch überschüssiges NH_3 gefällt ist, vollständig Glykose Mannit fällt, und dafs das Filtrat von einer solchen Fällung nach dem Entb durch Soda und Ansäuern durch H_2SO_4 keine Wirkung auf Kaliumpermang ausübt. — I. *Direkte Bestimmung des Glycerins.* 25 ccm Wein werden auf Wasserbade zur Sirupkonsistenz gebracht und mit frisch gefälltem ammoniakal. hydrat behandelt. Der Nd. wird unter Ausschluſs von CO_2 filtriert, so zwar, der Trichter mit einem zweiten Trichter bedeckt ist, dessen Rohr mit einem hydratgefäfs in Verb. steht. Das Filtrat wird mit konz. H_2SO_4 übersättigt, aber filtriert u. das neue Filtrat sd. mit Normal-Kaliumpermanganat oxydiert. Die brauchten Kubikzentimeter der Normallsg., multipliziert mit der Konstante 0,1 Glycerin, ergeben die Menge des Glycerins in 25 ccm Wein. — II. *Indirekte stimmung des Glycerins.* 25 ccm Wein werden auf dem Wasserbade zur Sirup sistenz gebracht, der Rückstand mit basischem Bleiacetat gefällt und filtriert. Filtrat wird in einem 500 ccm fassenden Mefsgefäfs aufgefangen. Die eine H des Filtrats wird mit Soda entbleit und im Filtrat davon mit FEHLING'scher die Glucose titriert. Mit der anderen Hälfte wird der Oxydationsversuch angest und der Permanganatverbrauch derselben nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 und rieren bestimmt. 1 ccm der Permanganatlsg. entspricht 0,0081 g Glucose. Eine U rechnung der durch Titration mit FEHLING'scher Lsg. ermittelten Zahl für Glu auf Permanganat u. eine Subtraktion der gefundenen Zahl vom Gesamtpermanga verbrauch ergiebt die Zahl für Glycerin. — III. *Indirekte Bestimmung des Mann* a. In 25 ccm des Weines wird das Glycerin direkt nach I. bestimmt. — b. In 50 Wein wird die Glucose und der Gesamtpermanganatverbrauch nach II. bestim Eine Subtraktion der Zahlen für Glycerin und Glucose vom Gesamtpermanga verbrauch ergiebt den Wert für Mannit. 1 ccm Permanganatlsg. entspricht 0,00 Mannit. (Staz. sperim. agric. ital. **28**. 236—45. 14/3. Palermo. Labor. der agr. perim. Stat.) FROM

A. Monari und **E. Carlinfanti**, *Studium und Modifikation des Röse'schen Ve*

fahrens zur Bestimmung der Verunreinigungen der Aquavite u. Alkohole. Vff. ziehen den Methylalkohol als Verunreinigung des A. in Betracht, da derselbe entweder durch Destillation des mit Holzgeist denaturierten Spiritus oder als Verfälschungsmittel in den A. gelangen kann. Der Methylalkohol kann durch das RÖSE'sche Verf. erst dann entdeckt werden, wenn seine Menge 2% übersteigt; er vermindert die Löslichkeit des A. Die Ä. beeinflussen nicht nur die Vermehrung des Chlf.-Volums, sondern können auch den Einfluß der anderen Verunreinigungen paralysieren und daher dieselben verdecken. Im ganzen vermindern diejenigen Verunreinigungen des A., welche unter dem K. des A. destillieren u. von seinen Dämpfen mitgerissen werden, das Volum des Chlf. im RÖSE'schen App., während die anderen Prodd., welche nicht mit dem A. destillieren, das Volum des Chlf. vermehren. Vff. schlagen daher vor, den A. vor der Unters. zu destillieren und sowohl Destillat wie auch den Rückstand der Unters. nach RÖSE zu unterwerfen. Von 80—100%igem A. soll die Hälfte, von 60—80%igem A. ein Drittel, von 50—60%igem A. ein Viertel abdestilliert werden. Wenn ein A. im RÖSE'schen App. ein Verunreinigungsverhältnis zeigt, welches 4‰ übersteigt, so ist derselbe ohne weiteres für nicht trinkbar zu erklären, bei einer niedrigeren Verunreinigungszahl ist die Destillation vorzunehmen. Wenn mit dem Destillat eine Ziffer erhalten wird, welche etwa zwei Drittel der mit der nicht dest. Fl. erhaltenen Zahl beträgt, so ist der A. trinkbar. Liefert dagegen das Destillat eine Zahl, welche weniger als ein Drittel der ersten Zahl beträgt, so ist im Destillat Methylalkohol zu konstatieren und der A. für nicht trinkbar zu erklären. (Rivista d'Igiene e Sanità pubblica **6**. Sep. v. Vff. FROMM.

F. Jean, *Erkennung und Bestimmung freier Schwefelsäure im Leder.* 10 g getrocknetes und pulverisiertes Leder werden im SOXHLET-App. mit neutralem A. absolutus extrahiert, wobei dem A. im Kölbchen KOH zur Neutralisation der extrahierten H_2SO_4 zugesetzt wird. Nach Beendigung der Extraktion wird A. abdestilliert, der Rückstand calciniert und in ihm SO_3 durch $BaCl_2$ gefällt. (Rev. intern. falsific. **8** 188—90. Versuchsstation der „Halle aux cuirs".) SCHMITZ-DUMONT.

Carlo Piccardi, *Analysen von Stallproben zur Feststellung der mittleren Zusammensetzung von Kuhmilch und von Schafmilch in Sassari.* Als beste Mittel zur Erkennung einer Verwässerung der Milch und einer Abrahmung sieht Vf. die Bestimmung vom D. des Milchserums und die Bestimmung des fixen Rückstandes und des Fettes an. Das mittlere D. des Serums der fraglichen Kuhmilch beträgt 1028, bei 10% Zusatz von W. 1025, bei 20% W.-Zusatz 1023. Das mittlere D. für das Serum der fraglichen Schafmilch beträgt 1029, bei 10% W.-Zusatz 1026, bei 20% W.-Zusatz 1024. Im übrigen betragen die Mittelzahlen für Kuhmilch jener Gegend an W. = 85,786%, Asche = 0,485%, Fett = 3,723%, Zucker = 3,977%, Caseïn = 5,44%, Albumin = 0,588%, fester Rückstand bei 100° = 14,214%, D_{15}. der Milch selbst 1,034. Für Schafmilch jener Gegend sind die Mittelwerte an W. = 82,462%, Asche = 0,93%, Fett = 6,096%, Zucker = 3,948%, Caseïn = 5,557%, Albumin = 1,007%, fester Rückstand bei 100° = 17,538%, D_{15}. der Milch selbst 1,038. (Staz. sperim. agric. ital. **28**. 406—12. 6/6. [Juli]. Städt. Lab. von Sassari.) FROMM.

Fausto Sestini, *Über Guano von Sardinien.* Aus einer Grotte bei Alghero in Sardinien, welche von Meervögeln und Fledermäusen besucht wird, wird ein Prod. zu Tage gefördert, das Vf. mehrfach untersucht hat. Die Feuchtigkeit dieses Prod. schwankt von 9,43—11,284% und steigt selten höher, der Gesamtstickstoff schwankte von 0,7—3,29% und stieg bis 5,862%, Phosphorsäureanhydrid wurde in den Proben von 4,285—9,34% gefunden, wobei in 4,89 Gesamtphosphors. 1,74% in Ammoniumcitrat lösliche bestimmt wurden. Der Kaligehalt schwankt von 0,322—1,078%, der Erdengehalt von 43—72%. Der Guano ist mit Thonstücken und Calcittrümmern durchsetzt und wird vor dem Verkauf zerrieben u. von den fremden Stücken durch

Sieben befreit. Aufgelagert ist der Guano auf einen Thon, welcher zu plastischen Zwecken Verwendung finden könnte. Diesem Thon entzieht W. 9,144% l. Bestandteile, worunter 2,637% $NaNO_3$ u. 0,675% NH_3. Düngeversuche mit dem Guano ergaben gute Erfolge. (Staz. sperim. agric. ital. **28**. 383—89. 6/6. [Juli]. Pisa. Labor. für Agr.-Chem.) FROMM.

Technische Chemie.

J. Rolffs, *Butter und Margarine.* Naturbutter giebt, mit der vierfachen Menge einer 10%ig. Lsg. von K_2CO_3 geschüttelt, eine weiße, haltbare Emulsion, während Margarine völlig intakt bleibt. Diese Emulsion giebt, mit Ä. geschüttelt, eine klare Ätherschicht und eine scharfe Zone, während sich bei einer gefälschten Butter in der Ätherschicht mehr oder weniger Flocken zeigen. (Pharm. Ztg. **40**. 472. 20/7. Dornburg.) V. SODEN.

Ferdinando Sabatino Marucci, *Analyse einer australischen Butter.* Australische Butter, welche auf Eisschiffen nach London kommt, macht gegenwärtig der europäischen Exportbutter lebhafte Konkurrenz. Vf. kostete und analysierte solche Butter, welche von Ende Februar bis Ende April unterwegs war, und fand dieselbe von normalem Geschmack u. gutem Aussehen. Diese Butter enthält 9,36% W., 89,20% Fett, 0,63% Albuminoide, 0,34% Milchzucker und 0,47% Asche. Im ZEISS'schen Refraktometer zeigt die Butter den Index 46,8 für 35°, sie zeigt ferner die Zahl 26,85° bei der REICHERT-MEISSL-WOLLNY'schen Probe. Im Polarisationsmikroskop zeigt diese Butter zwar nicht das Verhalten natürlicher Butter, Vf. glaubt indessen, im Hinblick auf die Resultate der vorhergehenden Methoden einen Schluß auf die Unzulänglichkeit der Methode und nicht auf die Qualität der Butter ziehen zu müssen. Die australische Butter zeigt eine Acidität von 1,95, ist frei von Salicyls., Bors., Kochsalz und künstlichen Farbstoffen, erweist sich also als durchaus normal. (Staz. sperim. agric. ital. **28**. 390—92. 6/6. [Juli].) FROMM.

Huggenberg, *Fälschungen in Deutschland.* Getrocknete Äpfel; es kamen immer noch von Amerika aus Zn-haltende in den Handel; die Methode HEFELMANN wurde zum Zn-Nachweis am geeignetsten befunden. — Citronenöl enthielt 50% A. — Butter; eingeschmolzene Butter war öfters mit fremdem Fett gemischt. — Schweineschmalz enthielt Cottonöl. Die nach HEFELMANN ausgeführte Prüfung von Butter und Schmalz mit dem Butyrorefraktometer erwies sich sehr brauchbar zur Vorprüfung. — Gewebe enthielten As; Wollstoffe waren bis zu 85% mit Baumwolle unterwebt. — Roggenmehl war mit Reisstärke, Buchweizenmehl mit Kartoffelstärke versetzt. — Macis hielten 25% W. — Olivenöl, als echtes Olivenöl wurde verkauft ein mit Rosmarinöl parfümiertes, hellgrün gefärbtes Colzaöl. — Käse, eine große Anzahl Holländer und Ramadour enthielten kein Butterfett, waren wahrscheinlich Margarinkäse. (Rev. intern. falsific. **8**. 181—82. Chemnitz.) SCHMITZ-DUMONT.

Murga, *Fälschungen in Spanien.* Gemahlener Kaffee war versetzt mit Cichorie, geröstetem Brot, gerösteten Cerealien, extrahiertem Kaffee, Fett, Melasse, Glucose u. Stärke (Tapioka); ein Muster war mit Anilinfarbe gefärbt. (Rev. intern. falsific. **8**. Histo-chem. Labor. Sevilla.) SCHMITZ-DUMONT.

J. van den Berghe, *Fälschungen in Belgien.* Düngemittel. Natronsalpeter war gefälscht mit NaCl, Sand u. Kainit; $(NH_4)_2SO_4$ mit denselben Zusätzen. Kunstdünger für Klee bestand aus 33,85% W., 12,45% Steinkohle, 3,25% P_2O_5, 1,93% K_2O, $CaCO_3$ + $MgCO_3$ + $CaSO_4$ = 41,44%, Sand 7,38% u. 0,35% N; bei einem Wert von 2,15 Fr. pro 100 kg wurde derselbe mit 6,10 Fr. verkauft. Ähnliche minderwertige Kompositionen kamen zu hohem Preis als Dünger für Kartoffeln,

Hopfen, Winterkorn und Gras in den Handel. Guano war häufig nur ein Gemisch von Natronsalpeter, Lederabfällen, getrocknetem Blut, $(NH_4)_2SO_4$, etwas Superphosphat und viel Rohphosphat. Ein Düngemittel, dessen Staub Augenentzündung hervorrief, bestand aus Ricinusölkuchen. — Futtermittel: Leinölkuchen enthielten enthülsten Reis, Gerstenkleie, Arachisölkuchen oder die gemahlenen Schalen der Arachisfrüchte, gemahlene Eichelschalen, Ölkuchen von Kokosnufs und Hanf, überdies noch 12,5 und 13,6% erdige Bestandteile. Leinmehl, mit Gerstenkleie versetzt, charakterisierte sich durch zahlreiche Sporen von Tilletia caries und loevis. — Colzaölkuchen war durch 0,26% Senföl ungenieſsbar und zeigte u. Mikr. Pericarp, ähnlich dem des schwarzen Senfes. Ein unter der Bezeichnung Provende Moureau als Würze angepriesenes Kraftmehl von groſser Apetit erregender, kräftigender und gegen Epidemien schützender Wirkung bestand aus Gersten- und Reismehl, aromatisiert durch Fenchelkörner. — Nahrungsmittel: 40 Muster gerösteter Cichorie enthielten 12,7—59,1% Mineralstoffe; andere Proben waren mit Erbsen, Kichererbsen, Lupinen, Eicheln u. Eichelschalen versetzt. (Rev. intern. falsific. **8**. 182—85. Landwirtschaftl. Labor. Roulers.) SCHMITZ-DUMONT.

H. Leffmann, *Fälschungen in den Vereinigten Staaten.* Eine Butter enthielt 40% W.; leider lieſs sich nicht in Erfahrung bringen, wie diese unglaubliche Menge der Butter inkorporiert worden ist. (Rev. intern. falsific. **8**. 185.) SCHMITZ-D.

Fälschungen *in der Schweiz.* Verschiedene Proben frischer Butter wurden ihrer tief gelben Farbe halber als künstlich gefärbt beanstandet, es stellte sich indessen heraus, daſs die auffällig tiefe Farbe auf ungemein reiches Vorkommen von Löwenzahn und Ranunkeln auf der Viehweide zurückzuführen war. (Rev. intern. falsific. **8**. 186.) SCHMITZ-DUMONT.

M. Mansfeld, *Zur Untersuchung von Schweinefett.* Vf. hat bei den Schweinefetten des Wiener Handels nicht solche Schwankungen der Jodzahl gefunden, wie sie in der Litteratur angegeben werden, stets 59—62; Refraktometeranzeige bei 40°: 50—51 Skalenteile (ZEISS). Niedrigere Zahlen weisen auf Rindstalg hin, diese Verfälschung wird durch die Krystallisation nachgewiesen; Schweinefett krystallisiert aus Bzl. in Nadeln, Rindstalg in undurchsichtigen, blumenkohlartigen Massen. — Zur Prüfung auf Pflanzenöle wird die Rk. von BECCHI und WELMANNS angewandt. — Bei kombinierten Fälschungen giebt eine eingehende Unters. der Fettss. Aufschluſs. Hierzu werden 25 g Fett mit 30 ccm alkohol. Kalilauge (20 g KOH auf 100 ccm 70%igen A.) verseift, A. verjagt, $^1/_4$ l h. W. zugegeben, mit verd. H_2SO_4 angesäuert, im Scheidetrichter abgezogen und noch zweimal mit h. W. durchgeschüttelt. Die filtrierten und getrockneten Fettss. zeigen dann F. 38—40°, E. 35—38°, Jodzahl 63 bis 64, Refraktometeranzeige bei 40°: 34—36. — Zur quantitativen Berechnung ist die Darst. der fl. Fettss. nötig. 10 g der festen SS. werden in 100 ccm Ä. gel., 3 g ZnO zugesetzt und geschüttelt, abgesaugt, Destillationsrückstand mit 20 ccm h. verd. HCl (1 : 4) zers., im Scheidetrichter zweimal mit h. W. gewaschen, filtriert und getrocknet. Die Jodzahl der Ölss. bei reinem Schweinefett ist ca. 92, Refraktometeranzeige 44—45. Bei Zumischung von Pflanzenölen sind beide Zahlen höher. Schweinefett mit 15% Cottonöl zeigt eine Jodzahl von 102, Refraktometeranzeige 46. (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. **9**. 200—1. 17/7. Labor. für Nahrungsmittel des a. ö. Apothekervereins.) HESSE.

E. Erdmann, *Ein neues Verfahren zum Färben von Pelzwerk.* Haare, morphologisch u. chemisch der Wolle gleichzustellen, da sie zu den Horngebilden wesentlich aus Keratin bestehend gehören, lassen sich im allgemeinen wie Wolle färben. Bei Pelzwerk darf indessen nicht einmal eine lauwarme Flotte, ohne die Ware zu schädigen, angewendet werden. Da die bekannten braunen und schwarzen Farben, die fast ausschliefslich für Pelze in Betracht kommen, sich in kalter Flotte nicht fixieren

lassen, so muſs die Farbe auf den Haaren, bezw. in den Haarzellen erzeugt werden, wozu sich die Oxydationsfarben zunächst darbieten. Die Pelzfärber bedienen sich wahrscheinlich der Eisensalze in Verbindung mit Galluss. und Blauholz, ohne dabei immer ein echtes Schwarz zu erhalten. Das Verf. des Vf. beruht darauf, daſs eine Anzahl organischer Basen durch Oxydationsmittel in dunkle Farbstoffe übergeführt werden, welche von der Haarsubstanz auſserordentlich fest zurückgehalten werden und selbst dem Kochen mit Seifenlsg. widerstehen (DRP. 47349; 51073; 80814). Als Oxydationsmittel eignet sich am besten H_2O_2, da es keine wieder auszuwaschenden Verbb. giebt und so allmählich wirkt, daſs man die Lsg. der Base mit der des H_2O_2 direkt zu einem Bade vereinigen kann, eine bedeutende Abkürzung des Färbens. Es wird z. B. ein Angorafell in eine 3%ige Lsg. von p-Phenylendiamin, gemischt mit gleichem Volum 3%ig. H_2O_2-Lsg., eingelegt; sind die Haare völlig benetzt, so läſst man das Fell an der Luft liegen; binnen einigen Stunden ist dann die Färbung vollendet. Die Haare zeigen unter dem Mikroskop sich bis zum Mark gleichmäſsig durchfärbt, gesonderte Farbstoffpartikelchen sind auch bei stärkster Vergröſserung nicht zu erkennen.

Die dunkelsten Töne werden erhalten mit p-Phenylendiamin. Analog verhält sich p-Amidophenol; die Lsg. muſs zum Färben alk. gemacht werden; es giebt braune bis rotbraune Töne. Wahrscheinlich spielt die Chinonbildung durch Oxydation aus den genannten Verbb. bei dem Färbeprozeſs eine groſse Rolle. Denn einmal tritt dabei zuweilen Chinongeruch auf, andermal wurde durch Mischen von 5%ig. wss. Lsgg. von *Chinon* und *p-Phenylendiamin* nach molekularen Mengen ein brauner Nd., $C_{12}H_{12}O_2N_2$, erhalten, unl. in W., wl. in A., ll. in Eg.; die Lsgg. sind je nach Konzentration dunkelbraun bis schwarzbraun. Der Farbstoff fixiert sich aus essigsaurer Lsg. braun auf der Textilfaser, besitzt phenolartige Eigenschaften, swl. in Na_2CO_3-, ll. in verd. NaOH-Lsg.; selbst CO_2 fällt ihn aus der alk. Lsg. Bei Einw. von *Hydrochinon* auf *p-Phenylendiamin* wurde eine analoge Verb. $C_{12}H_{14}O_2N_2$ erhalten, farblose Krystallblättchen, F. 192°. Aus Analogie mit der Rk. von Anilin und Hydrochinon (A. Hebebrand, **82**. 764) lassen sich für die genannten Körper die nachstehenden Symbole aufstellen:

$C_6H_4<^{O-NH_2}_{O-NH_2}>C_6H_4$ Verb. aus Hydrochinon.

$C_6H_4<^{(OH)-NH}_{(OH)-NH}>C_6H_4$ Verb. aus Chinon.

Als weitere Basen verwandte Vf. Metol, $C_6H_4(OH).NH.CH_3$; Diamidophenol (Amidol), beide geben braunrote Nuancen; Toluylendiamin; Amidodimethylanilin färbt braun mit violettem Stich; p-Phenylendiaminmonosulfosäure färbt dunkelbraun, doch nicht waschecht; Amido-p-oxybenzoës. färbt leuchtend gelbrot; p-Amidosalicyls. hell rotbraun; 1.3.4-Diamidobenzoësäure braun; 1,2,3,5-Triamidobenzoës. rotviolett; Triamidobenzoës. aus Chrysaniss. braun. Durch die Carboxylgruppe wird die Waschechtheit vermindert.

Die praktisch verwertbaren Basen werden von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, unter dem Namen „*Ursol*“ in den Handel gebracht. Die verschiedenen Pelzwaren färben sich verschieden leicht an, am leichtesten Angora und austral. Opossum, schwerer Schneehase, Kanin, Bisam, am schwersten die harten Haare von Murmel und Schuppen. Das Färben erfolgt nach dem Tauch- oder nach dem Streichverfahren; besondere Effekte werden erzielt durch Grundieren mit helleren Tönen nach dem Tauchverf. und folgendes dunkler Färben der Haarspitzen durch Bestreichen. Zur Färbung von lebendem Menschenhaar wäre p-Amidophenol geeignet, während p-Phenylendiamin und Diamidophenol infolge Giftigkeit auszuschlieſsen sind. (Z. Angew. Ch. **1895**. 424—29. [11/6.*].) Schmitz-Dumont.

Schluſs der Redaktion: den 30. Juli 1895.

Chemisches Central-Blatt.

1895 Band II. **Nr. 8.** **21. August.**

Apparate.

Heräus, *Über Pyrometer.* Das von HERÄUS konstruierte Thermoelement aus Drähten von Pt und Pt-Rhodiumlegierung (**95**. I. 195) ist mit einem von KEISER u. SCHMIDT hergestellten Galvanometer verbunden. Der Zeiger des Galvanometers spielt auf zwei Skalen, deren eine die elektromotorische Kraft in Volt anzeigt (zur Kontrolle der Temperaturangaben), während die andere direkt die Temperaturgrade trägt. Der Preis des von der physikalischen Reichsanstalt geaichten Instrumentes beträgt 300 Mark. Bei Vergleichung von Elementen mit verschiedenem Rhodiumgehalt zeigte sich, daſs die thermoelektrische Kraft für hohe Temperaturen mit dem Rhodiumgehalt bedeutend zunimmt, während bei niederen Temperaturen die Unterschiede viel geringer sind. Bei 10—40% Rh ist diese Zunahme ziemlich gleichmäſsig. (Z. Angew. Ch. **1895**. 431—34.) SCHMITZ-DUMONT.

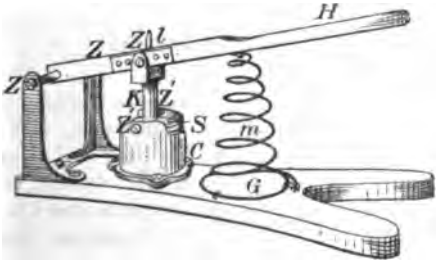


Fig. 38.

Fig. 39.

C. Leiss, *Neue Druckluftpumpe für Fuſsbetrieb.* Fig. 38 zeigt eine neue, gesetzlich geschützte, leicht u. sicher funktionierende Druckluftpumpe, welche die Füllung eines Luftbehälters von 25 l Inhalt auf 1 Atm. Druck in ca. $1^1/_2$—2 Min. bequem ermöglicht.

Auf dem Grundbrett *G* ruht mit drei Holzschrauben befestigt der guſseiserne Cylinder *C*. Der Kolben ist durch eine Ledermanschette gebildet; diese wird mittels eines Ringes, durch welchen vier Metallschrauben gehen, gegen die Scheibe *S* des Schaftes *K* gepreſst. Die Durchbohrung des Schaftes wird am unteren Ende durch

ein mittels Lederscheibe verdichtetes Verschraubungsstück geschlossen; mit dem oberen Ende steht in fester Verb. die aus dem Tritthebel *H* herausragende Schlauchspitze *l*. Als Ventil wirkt eine auf ein Drahtende gelötete Messinghalbkugel, welche sich mit leichtem Federdruck auf eine entsprechende Bohrung im unteren Verschraubungsstücke des durchbohrten Schaftes aufsetzt. Die Gelenke des Tritthebels und des Kolbens werden von den vier Zapfenschrauben *Z* gebildet. Für das sofortige Wiederanheben des Kolbens nach erfolgtem Niedertreten dient die Spiralfeder *m*; dieselbe ist sowohl am Grundbrett, als auch am Tritthebel befestigt. Die beiden Schrauben *Z'* im Cylinder *C* verhindern den Austritt des Kolbens aus dem Cylinder; eine Gummischeibe auf dem Boden des Cylinders wirkt als Puffer beim Niedertreten des Kolbens.

Das Gewicht der Pumpe beträgt ca. 3,800 kg. Dieselbe wird von der Firma R. Fuess in Steglitz bei Berlin fabriziert. Den Pumpen können auch Schläuche, welche einen Druck bis zu 2 Atm. aushalten, ferner Manometer u. Schlauchspitzen etc. beigefügt werden. (Chem.-Ztg. **19**. 1357. 24/7.) Meyer.

A. Philips, *Modifikation des Soxhlet'schen Extraktionsapparates zur Extraktion bei Siedetemperatur*. Der vom Vf. benutzte Apparat (Fig. 39) besteht aus einem äufseren und einem inneren Gefäfs, welche bei *a* verschmolzen sind. Im inneren Gefäfs befindet sich die Substanz auf einem Filter, der äufsere Teil umgiebt dieselbe mit einem Mantel h. Dämpfe. Das innere Gefäfs endigt in ein dünnes Rohr, welches als Heber wirkt. Die in *c* entwickelten Dämpfe der Extraktionsfl. gelangen durch die Löcher *d* in den Kühler, tropfen von da auf die Substanz, wo sie durch die äufseren Dämpfe fortwährend auf Siedetemperatur erhalten werden, wodurch das Extrahieren sehr beschleunigt wird. Die Substanz findet in einem runden Filter, welches mittels eines Mörserstöfsers geformt worden ist, Aufnahme. Vf. rühmt dem Apparate gröfsere Billigkeit, geringere Zerbrechlichkeit und beschleunigte Extraktion nach. Derselbe ist zu haben bei Bender u. Hobein, München. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1475. 15/7. [13/6.].) Hesse.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Arctowski, *Bestimmungen der Löslichkeit einiger organischen Verbindungen bei sehr niedrigen Temperaturen in Schwefelkohlenstoff*. Étard nimmt an, dafs die Löslichkeit in anderen Fll. als W. bei deren Gefrierpunkt gleich Null und beim F. des gelösten Stoffes unendlich sei. Die letztere Folgerung ist falsch, da die Verss. von Alexejeff ergeben haben, dafs nur oberhalb bestimmter Temperaturen Fll. in allen Verhältnissen mischbar sind. Der Vf. prüfte, ob die erste Annahme von Étard richtig sei, und bestimmte die Löslichkeit verschiedener Stoffe in Schwefelkohlenstoff bei niederen Temperaturen. F. des CS_2 ist —115°. Es enthalten 100 g der Lsg. folgende Mengen gelöster Stoffe:

	HgJ_2	J	S	SnJ_4	Br	Phtalsäureanhydrid		
Temperatur	—116°	—94°	—116°	—114½°	—116°	—77½°	—93°	—112½°
	0,017	0,378	2,99	9,41	36,9	0,016	0,013	0,013 g

	Triphenylmethan				Diphenylamin		Naphtalin		
Temperatur	—83°	—91°	—102°	—113½°	—88½°	—117°	—82°	—89½°	—108½°
	1,91	1,56	1,24	0,98	0,87	0,37	1,37	1,05	0,62 g

Die Löslichkeitskurven konvergieren weder nach dem F. des Schwefelkohlenstoffs, noch nach einem tiefer gelegenen Punkte, verhalten sich also ähnlich den

Kurven der Dampfspannung. Der F. des Lösungsmittels ist also kein ausgezeichneter Punkt in den Löslichkeitskurven. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 123—25. [8/7.*].) BODLÄNDER.

Felice Garelli, *Über einige neue Ausnahmen vom Gefrierpunktsgesetz.* Vf. erbringt einige neue experimentelle Bestätigungen des früher (**94** II. 915) entdeckten Gesetzes. In Übereinstimmung mit diesem Gesetz zeigen α-α-Dimethylpyrrol und α-α-Dimethylthiophen in p-Xylol-Lsg. normale Werte, ebenso α-α-Dithienyl in Diphenyl-Lsg., während es in Bzl.-Lsg. normale Werte zeigt. Brenzkatechin, welches in Bzl.-Lsg. anormale Werte hervorbringt, zeigt, in Besorcin gelöst, die normalen Zahlen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma **4**. I. 446—51. 8/6. Bologna di Min. gen. d. Univ.) FROMM.

Felice Garelli, *Kryoskopisches Verhalten von Substanzen von ähnlicher Konstitution wie das Lösungsmittel.* Vf. polemisiert ohne neue Versuche gegen die in der Abhandlung von PATERNÒ (S. 77) ausgesprochenen Auffassungen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma **4**. I. 496—503. Bologna. Lab. di Chim. gen. d. Univ.) FROMM.

Massol und **Guillot**, *Spezifische Wärmen der Ameisensäure und Essigsäure im Zustande der Überschmelzung. Änderungen am Thermocalorimeter von Regnault für die Bestimmung der spezifischen Wärmen einer grofsen Anzahl überschmolzener Flüssigkeiten.* Die spezifischen Wärmen wurden im REGNAULT'schen Thermocalorimeter bestimmt, weil hierin die langsame Abkühlung und das Fehlen der Bewegung die Überschmelzungen erleichtern. Es wurden folgende Werte beobachtet:

Temperaturgrenzen Grade	Mittlere Temperatur Grade	Zustand	Spezifische Wärme	Beobachter
		Ameisensäure F. +7,5°		
0—100	50	flüssig	0,518	PETTERSON
20—80	50	„	0,517	M. u. G.
0—47	23,5	„	0,512	PETTERSON
3—26	15,5	flüssig u. überschmolzen	0,514	M. u. G.
3—7	5	überschmolzen	0,544	M. u. G.
−5 bis +5	0	fest	0,656	M. u. G.
		Essigsäure, F. +16,5°		
26—76	61	flüssig	0,522	BERTHELOT
0—100	50	„	0,497	PETTERSON
21—52	37,5	„	0,493	MARIGNAC
15—20	17,5	„	0,462	REGNAULT
12—21	16,5	flüssig u. überschmolzen	0,473	M. u. G.
4—8	6	fest	0,618	M. u. G.

Die spezifische Wärme sinkt also bis zum F. mit sinkender Temperatur und steigt dann. Die Steigerung ist aber für den festen Zustand eine weit stärkere, als für den überschmolzenen u. behält im letzteren die Gröfsenordnung wie im flüssigen Zustande. Der Vf. beabsichtigt, das REGNAULT'sche Thermocalorimeter durch Füllung mit einer höher sd. Fl. und durch Änderung der Konstruktion für Beobachtungen in einem gröfseren Intervall geeignet zu machen, um damit die spezifische Wärme zahlreicher überschmolzener Fll. feststellen zu können. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 208—10. [22/7.*].) BODLÄNDER.

R. Přiwoznik, *Über eine merkwürdige Strukturveränderung des Glases durch Erwärmung.* Dünnwandige Röhren aus Natronglas zeigen manchmal schon nach

kurzem Erwärmen mit einer nichtleuchtenden Flamme eine Unzahl von nahe
einander liegenden feinen Sprüngen. Vf. hat solche Veränderungen an Reag
röhren schon bei der Siedetemperatur der konz. Schwefels. beobachtet. Die d
entstehenden Glasschuppen lassen sich leicht von der Oberfläche des Glases ab
und erscheinen u. Mkr. als äufserst dünne Glasplättchen, welche glasglänzend
vollkommen durchsichtig sind, so dafs die Erscheinung nicht auf „Entglasung"
ruhen kann. Vf. erklärt dieselbe so, dafs zwischen der äufsersten Glasschicht
der darunter befindlichen Glasmasse gewisse, durch ungleiche oder rasche A
kühlung bewirkte Spannungen vorhanden sind, welche die Ablösung der oberen Schi
bewirken. (Z. Anorg. Ch. **9**. 289—90. 8/7. [4/5.] Wien. Labor. des k. k. Gene
propieramtes.) MEYER.

Georg W. A. Kahlbaum, *Werden mit der dynamischen Methode die norm
Siedepunkte oder abnorme Kochpunkte überhitzter Flüssigkeiten gemessen?* Auf Gr
ausführlicher neuer Versuchsreihen von Siedepunktsbestimmungen innerhalb gewi
Druckgrenzen, welche einmal durch Destillation u. dann zum Vergleich durch Koc
am Rückflufskühler ausgeführt wurden, und bei denen sich vollkommene Übe
stimmung der Resultate herausstellte, glaubt Vf. die Exaktheit seiner Beobachtu
und Interpolationsmethoden, welche von C. G. SCHMIDT angezweifelt wird,
wiesen zu haben. Zu gunsten dieser Methoden spricht auch die aufserordentli
Regelmäfsigkeit in der Bewegung der Siedepunktsdifferenzen zwischen Toluol (d
direkte Destillation bestimmt) und Bzl. (durch Kochen am Rückflufskühler besti
einerseits und zwischen Toluol und den von REGNAULT statisch bestimmten T
sionen des Wasserdampfes andererseits. Prüft man nun an den gewonnenen Zah
(für H_2O, C_7H_8 und C_6H_6) DÜHRING's Gesetz der korrespondierenden Siedepunk
so zeigt sich, dafs diese Zahlen das Gesetz nicht bestätigen. (Ber. Dtsch. chem. G
28. 1675—81. 29/7. [12/7.] Basel.) MEYER.

Ihle, *Die Wirkung der salpetrigen Säure im Grove-Element.* Wird die HN
im GROVE-Element allmählich mit W. verd., so bleibt die elektromotorische Kr
bis zu einem Gehalt von 38% HNO_3 nahezu konstant; bei weiterer Verdünnu
fällt sie erst für kurze Zeit von 1,8 Volt auf 0,7 und behält von 27—28% HN
an dauernd das niedrige Potential. Setzt man zu einem mit 28%ig. S. beschickt
Element etwas KNO_3, so steigt umgekehrt das Potential von 0,7 auf 1,8 Volt u
fällt wieder auf 0,7, sobald die N_2O_3 durch $KMnO_4$, H_2O_2 oder Harnstoff entfer
wird. Analog wird in einem mit >38%ig. S. gefüllten Element durch $KMnO_4$ od
Harnstoff das Potential erniedrigt. Hieraus folgt, dafs im GROVE-Element nic
HNO_3, sondern N_2O_3 der eigentliche Depolarisator ist. N_2O_3 spielt hier analog w
bei der Einw. von HNO_3 auf Metalle die Rolle eines Katalysators. (Ztsch. Elektr
techn. u. Elektrochemie **1895**. 174—75. 20/7. [7/6.*].) SCHMITZ-DUMONT.

H. Rigollot, *Einwirkung der infraroten Strahlen auf das Schwefelsilber.* D
Empfindlichkeit des Schwefelsilbers gegen die leuchtenden und dunklen Strahlen i
von MERCADIER und CHAPERON zur Konstruktion eines elektrochemischen Aktin
meters benutzt worden. Der Vf. wollte feststellen, ob die Ursache der Empfindlich
keit des Schwefelsilbers gegen Strahlen eine thermochemische ist. Es wurden durc
Elektrolyse einer Schwefelnatriumlsg. während zwei Minuten zwei dünne Schicht
von Schwefelsilber hergestellt, und so, in eine Salzlsg. getaucht, dafs nur die ei
Schicht den Strahlen ausgesetzt wurde; ein Galvanometer oder ein Elektrome
diente zum Nachweis des Einflusses der Strahlen auf das Schwefelsilber. Noch w
im Infrarot üben die Strahlen eine Wirkung auf die exponierte Platte aus. M
erkennt im Sonnenspektrum die Minima von 0,96 μ, 1,04 μ und 1,16 μ. Durch de
aktivsten Teil des infraroten Spektrums wurde bei einer Spaltweite von 1,4 mm ei
elektromotorische Kraft von 3—4 Tausendstel Volt ausgelöst. Die Empfindlichke

nmt im sichtbaren Teil des Spektrums vom Strahl *A* an ab und wird bei *F* nahe Null. Die bestrahlte Platte ist immer, in welche Lsg. sie auch taucht, negativ. anderen Vers. wurde der Einfluſs der Erwärmung mit dem Einfluſs der Beahlung verglichen. Während das Licht unter den gewählten Bedingungen eine mer negative elektromotorische Kraft von 0,002 Volt auslöste, muſste eine Ermung der Lsgg. um 6—7° erfolgen, damit gleiche Spannungsdifferenz eintrat; die wärmte Platte wurde in Silbernitratlsg. negativ, in Chlornatriumlsg. positiv. Wurden gg. von NaBr, NaJ, KBr, KJ, $MgSO_4$, K_2SO_4, Ag_2SO_4, $AgCH_3.CO_2$ angewandt, wurde die bestrahlte Platte immer negativ; die erwärmte Platte wurde in den gg. der Silbersalze negativ, in den Lsgg. der übrigen Salze positiv. Es erscheint rnach die Annahme, daſs die Wirkung der infraroten Strahlen nur eine calorische l, nicht haltbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 164—66. [15/7.*].) Bodl.

Julius Thomsen, *Über die mutmaſsliche Gruppe inaktiver Elemente.* Anüpfend an die Entdeckung des Argons, diskutiert Vf. die Stellung der „inaktiven lemente" im periodischen System. Wenn der chemische Charakter der Elemente ne periodische Funktion der Atomgewichte ist, so erfolgt der Übergang von negaren zu positiven Werten u. umgekehrt entweder durch Null oder durch Unendlich; ist allmählich oder plötzlich. Der erste Fall entspricht der allmählichen Änderung s elektrischen Charakters mit dem wachsenden Atomgewicht innerhalb der einzelnen ihen von Elementen, der letztere Fall aber derjenigen beim Übergange von einer ihe zur nächsten. Es liegt danach nahe, anzunehmen, daſs der Übergang von der en Reihe zur nächsten durch ein Element stattfindet, dessen elektrischer Charakter s $\pm\infty$ bezeichnet werden kann; d. h. es ist elektrisch indifferent. Die Valenz nes solchen Elementes würde Null sein und auch in dieser Richtung den Übergang zwischen den beiden einander folgenden monovalenten, dem elektronegativen d dem elektropositiven vermitteln. Unter dieser Annahme würde das periodische ystem mit Zugrundelegung der vom Vf. (S. 429) vorgeschlagenen Anordnung aus eben Reihen bestehen, nämlich:

I.	H	**0** . . . . 1 . . . . **4**
II.	Li—F	**4**— 7— 9—11—12—14— 16— 19 — **20**
III.	Na—Cl	**20**— 23— 24—27—28—31— 32— 35,5— **36**
IV.	K—Br	**36**— 39— 40 . . . . . 79— 80 — **84**
V.	Rb—J	**84**— 85— 87 . . . . . 125—127 —**132**
VI.	Cs—	—**132**—133—137 . . . . **212**
VII.	— —	—**212** . . . . **292**.

Das Dasein solcher inaktiven Elemente erklärt Vf. in der Art, daſs „bei einer sonders einfachen und geschlossenen Gruppierung der Uratome Moleküle entstehen önnen, welche keine Angriffspunkte darbieten, deshalb keine stabilen Verbb. bilden önnen und nur den allgemeinen Gesetzen der Gravitation gehorchen". Die Atomewichte solcher Körper treten in einem einfachen Zahlenverhältnis auf (angenommen Multipla von 4). Durch Aufnahme oder Abnahme von Materie (Zunahme oder Abahme der Masse) treten dann die chemischen und elektrischen Eigenschaften hervor. Der Ausbau dieser Hypothese nach der mathematischen Seite, speziell die Analogie es Kurvenlaufes mit dem der trigonometrischen und elliptischen Funktionen kann hier, obwohl interessant genug, nicht verfolgt werden. (Z. Anorg. Ch. **8**. 283—88. 6/7. [1/5.] Kopenhagen. Univ.-Lab.) Meyer.

W. Marckwald, *Über Tautomerie.* Der Name und Begriff der Tautomerie wurden vor ca. 10 Jahren von Conrad Laar in die theoretische Chemie eingeführt, und wurden jene Anschauungen seither durch zahlreiche Entdeckungen bestätigt. Laar

führte alle Tautomeriefälle auf die Typen der Dyade und Triade zurück, indem er zeigte, daſs sich alle komplizierten Isomeriefälle als Kombination dieser Typen auffassen lassen. Von beiden Typen ist die erstere von minderer Bedeutung, weshalb Vf. nur die Triade einer näheren Betrachtung unterwirft.

In dem Triadentypus X=R—Y—H ist R das mit einem beliebigen einwertigen Atom oder Radikal verbundene Kohlenstoffatom oder das Stickstoffatom, während X und Y durch sehr mannigfache Atome oder Radikale vertreten werden können. Die Strukturtheorie verlangt für die Formeln X=R—Y—H und H—X—R=Y zwei verschiedene Vrbb., was im allgemeinen nicht der Fall ist. Wo es dennoch der Fall ist, so lagert sich häufig die der einen Formel entsprechende Verb. mehr oder weniger leicht in die andere um. In beiden Formen beständig sind die ungesättigten KW-stoffe, z. B. die beiden Butene, 3-Buten $CH_3.CH_2.CH_2=CH_2$ und 2-Buten $CH_3.CH=CH.CH_3$, von welchen ein Übergang des ersteren in 2-Buten noch nicht nachgewiesen ist. Die Bildung des letzteren aus Natrium und einem Gemenge von Methyl- und Allyljodid beweist jedoch, daſs das 3-Buten, welches hierbei entstehen sollte, wenigstens im Entstehungszustande labil ist. Ähnliches gilt für andere aliphatische KW-stoffe der Olefinreihe. In der Acetylenreihe finden auch direkte Übergänge der labilen Verbb. in die stabilen statt, so z. B. Umlagerung von Propadiën $CH_2=C=CH_2$ in Propin $CH_3.C\equiv CH$. Eine gröſsere Labilität zeigt sich auch bei olefinischen Verbb. vom Triadentypus, wenn sich die Doppelbindung in der β-γ-Stellung zu einem negativen Atomkomplex befindet. In dieser Richtung zeigt sich schon der verhältnismäſsig schwach negative Benzolring wirksam. Solche Umlagerungen sind: Allylbenzolderivate in Propenylverbb.:

$$\text{Alph. } CH_2.CH{:}CH_2 \longrightarrow \text{Alph. } CH=CH.CH_3,$$

$\Delta^{\beta\gamma}$-ungesättigte Säuren (höchst labil) in $\Delta^{\alpha\beta}$-Verbb.:

$$CO_2H—CH_2—CH=CHR \longrightarrow CO_2H—CH=CH—CH_2R,$$

wie bei den Crotonss. etc.

Bei gewissen Stickstoffkörpern vom Triadentypus zeigt sich einige Analogie. So sind z. B. Benzolazoäthan, $C_6H_5.N:N.CH_2CH_3$, und Aldehydphenylhydrazon $C_6H_5.NH.N=CH.CH_3$, an sich beständig, zeigen aber scheinbar nur die Hydrazonform beständig, sobald die Methylgruppe durch ein stark negatives Radikal (Carboxyl, Acetyl) ersetzt ist.

Solche Verbb. nennt man pseudomer oder tautomer, je nachdem sie nach der einen der beiden Triadenformen, die dann allein existenzfähig ist, konstituiert sind oder eine Oscillation entsprechend den beiden Triadenformeln stattfindet.

Pseudomerie oder Tautomerie bilden bei Verbb. vom Triadentypus die Regel. Hinsichtlich der Amidine, welche nach mehrfachen Angaben scheinbar von dieser Regel abweichen, zeigten angestellte Verss., daſs dieselben in keinem bisher geprüften Falle die durch die Strukturtheorie angezeigten Isomerien:

$$R^1HN — CR—NR^2 \qquad \text{und} \qquad NR^1=CR — NHR^2$$

aufweisen, gleichgültig, welche Rk. man zu ihrer Darst. benutzt. Die Identität der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Verbb. wurde durch ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften festgestellt. Nach Vf. und P. Wolff (92. II. 913) entsteht z. B. aus Diphenylthioharnstoff, Phenylhydrazin und Bleioxyd, ferner aus den beiden stereoisomeren Diphenylthiosemicarbaziden, Anilin und Bleioxyd, ferner aus Diphenylcyanamid und Phenylhydrazin ein und dasselbe Diphenylanilguanidin. Die Angaben Huhn's ergaben sich nach den Unterss. des Vfs. als unrichtig, indem es nur ein Diphenyl-p-tolylguanidin (s. u.) und ein Di-o-tolylphenyltolylguanidin (s. u.) giebt. Ebenso sind nach Vf. die beiden o-p-Ditolylacetamidine (Wallach und

WÜSTEN), ferner die zwei Phenyl-p-tolylbenzamidine (v. PECHMANN, **94**. II. 284) weder in bezug auf FF., noch in irgend einer anderen Beziehung von einander verschieden.

v. PECHMANN (**94**. II. 282) erhielt gemischte Formazylverbb. der allgemeinen Form:

$$RC\lessgtr\begin{matrix}N.NHR^1\\N:NR^2\end{matrix} \qquad RC\lessgtr\begin{matrix}N:NR^1\\N.NHR^2\end{matrix}$$

und beobachtete bei je zwei, im Sinne der vorstehenden Formeln isomeren Verbb. keinerlei physikalische oder chemische Unterschiede. Entgegen der Auffassung v. PECHMANN's dürfen solche Verbb. nach Vf. nicht als isomere betrachtet werden, sondern zwei gemischte Formazylverbb. des vorstehenden Typus sind identisch und vermögen nach den beiden strukturverschiedenen Formeln zu reagieren. Zwei Körper von völlig gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften dürfen auf Grund verschiedener Bildungsweisen nicht als verschieden angesehen werden. Die Auffassung der betr. Verbb. als untrennbare Gemische nach Art etwa der inaktiven Gemenge entgegengesetzt optisch aktiver Körper ist ebenfalls unhaltbar.

Ob die hier behandelten Verbb. als pseudomer oder als tautomer aufzufassen sind, ist noch nicht entschieden. Ein unzweifelhaftes Beispiel von Pseudomerie bieten die Formeln des Vinylalkohols und des Acetaldehyds:

$$CH_2{=}CH.OH \qquad CH_3{-}CH{=}O,$$

von welchen nur die der zweiten Form entsprechende Verb. existenzfähig ist. Die sich vom Triadentypus des Vinylalkohols, resp. Acetaldehyds durch Ersatz von Wasserstoff durch negative Atomkomplexe sich ableitenden Verbb. (Acetessigester, Acetylaceton etc.) haben nach PERKIN und BRÜHL eine bestimmte Strukturformel, welche sich bisweilen bei höherer Temperatur in die andere Form umlagert. Sie sind pseudomer, soweit nicht, wie z. B. beim Tribenzoylmethan, beide Formen existenzfähig sind. Bei einzelnen Verbb. könnte aber auch Oscillation zwischen der Ketoformel und der Enolformel stattfinden, und wären diese dann tautomer. Der Pseudomerietheorie steht die Annahme von intermediären Anlagerungen und Abspaltungen zu Gebote, die fast alle Rkk. in ihrem Sinne zu deuten gestatten, was z. B. für die Bildungsweisen und Umsetzungen der Amidine durchweg gilt.

Die Bildung eines und desselben Di-o-tolylphenylguanidins aus Anilin und Di-o-tolylcyanamid einerseits und aus o-Toluidin und Phenyl-o-tolylcyanamid andererseits ließe sich nach folgenden Rkk. erklären:

$$\text{I. } C(=NC_7H_7)_2 + 2NH_2.C_6H_5 = (C_6H_5NH)_2C(NHC_7H_7)_2 = NH_2C_6H_5 + C_6H_5N{=}C(NHC_7H_7)_2.$$

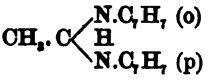
$$\text{II. } C_6H_5N{=}C{=}NC_7H_7 + 2NH_2C_7H_7 = (C_7H_7NH)_2C(NHC_6H_5) = NH_2C_7H_7 + (C_7H_7NH)_2C{=}NC_6H_5.$$

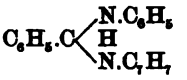
Gegen letztere Annahme spricht, daß bei der Rk. zwischen Diphenylcyanamid und o-Toluidin nicht dieselben Reaktionsprodd. entstehen, obwohl als Zwischenprod. die Verb. $(C_6H_5NH)_2C(NHC_7H_7)_2$ anzunehmen wäre. Es bildet sich hier ausschließlich Diphenyl-o-tolylguanidin.

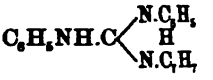
Die Pseudomerie führt daher zu Widersprüchen, außerdem ist auch nicht einzusehen, warum von zwei Amidinformeln:

$$R^1N{=}CR{-}NHR^2 \qquad \text{und} \qquad R^1N{-}CR{=}NHR^2,$$

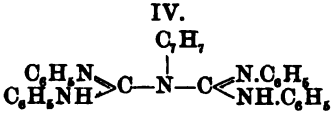
nur die eine existenzfähig sein sollte, wenn sich die Radikale R^1 und R^2 in ihrem chemischen Verhalten so wenig unterscheiden wie etwa die Phenyl- und die Tolylgruppe. Nach Vf. verdient daher für diese Verbb. die Annahme der Tautomerie den Vorzug, und wäre das Gleiche auch bei allen denjenigen Verbb. der Fall, bei welchen zu Gunsten der Pseudomeriehypothese keine besonderen Gründe sprechen.

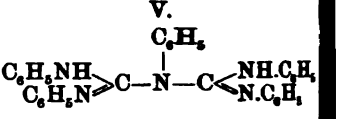
I. 

II. 

III. 

Verbb.: 1. *o-p-Ditolylacetamidin* (I.) (F. 144—145°; nach WALLACH u. Wüst F. 140°, resp. 142—143°; weiße, verfilzte Nadeln aus h. A.). — 2. *Phenyl-p-tolylbenzamidin* (II.) (F. 131—132°, bis 133° klare Fl.; aus A.). — 3. *Diphenyl-p-tolylguanidin* (III.) (F. 128—129°, nach HUHN F. 126—127°, resp. 120—121°; weiße Krystalle aus 90%igem A.). — 4. *Tetraphenyl-p-tolyldiguanid* (IV.) (F. 150°, weiße Kryställchen aus absol. A.; ll. in sd. absol. A., h. Bzl., Eg.; unl. in Lg.), erhalten aus Diphenylcyanamid und p-Toluidin neben Diphenyl-p-tolylguanidin. — 5. *Pentaphenyldiguanid* (V.) (F. 160°, Krystalle, ll. in Eg., h. Bzl.; zwl. in h. A.; kaum l

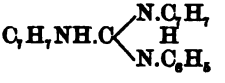
IV. 

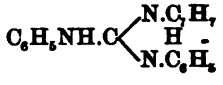
V. 

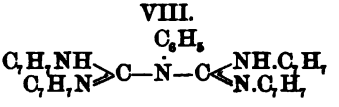
k. A., Ä., Lg.), erhalten als Nebenprod. bei der Darst. des Triphenylguanidins; rein aus Diphenylcyanamid und überschüss. Anilin in alkoh. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur (24 Stunden). — 6. *Phenyldi-o-tolylguanidin* (VI.) (F. 97—98°, weiße Krystalle aus A.; nach HUHN F. 102°, resp. 112°), nach vier Rkk., z. B. aus Di-o-tolylcyanamid und Anilin erhalten; als Nebenprodukt tritt stets *Tritolylguanidin* $C_{22}H_{23}N_3$ (F. 130—131°, weiße Krystalle aus h. A.) auf. Entsprechend den beiden tautomeren Formeln:

und

reagiert Phenyldi-o-tolylguanidin mit Schwefelkohlenstoff unter Bildung sowohl von Di-o-tolylthioharnstoff und Phenylsenföl wie von Phenyl-o-tolylthioharnstoff und Tolylsenföl. — 7. *Diphenyl-o-tolylguanidin* (VII.) (F. 112°, weiße Krystalle aus einziges Reaktionsprod. aus Diphenylcyanamid und o-Toluidin. — 8. *Tetra-o-*

VI. 

VII. 

VIII. 

phenyldiguanid (VIII.) (F. 111°, weiße Nadeln aus A.; ll. in Eg., Bzl., h. A.; wl. in k. A., Lg.), aus Anilin (1 Mol.) und Di-o-tolylcyanamid (2 Mol.). — In einer Nachschrift weist Vf. auf eine Abhandlung von v. PECHMANN (**95**. I. 1134) hin, in welcher die vom Vf. bei Unters. der Benzenylphenyltolylamidine gewonnenen Resultate bestätigt werden. (LIEBIG's Ann. **286**. 343—368. 18/6. [26/4.] Berlin II. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

L. Marchlewski, *Über Racemie.* WALLACH hat in Gemeinschaft mit LIEBRICH gefunden, daſs bei der Vereinigung von optischen Isomeren zu einer inaktiven Verb. eine Kontraktion stattfindet (S. 118). Vf. hat diese Erscheinungen schon 1892 bei der Vereinigung von wss. Lsgg. von Weins. und Traubens. konstatiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1611—12. 15/7. [3/7.] Manchester. Lab. von E. SCHUNK.) HESSE.

James Walker und **Emily Aston**, *Affinität schwacher Basen.* (J. Chem. Soc. London **67**. 576—86. — C. **95**. II. 276.) HESSE.

Spencer Umfreville Pickering, *Ein Vergleich einiger Eigenschaften von Essigsäure und deren Chlor- u. Bromverbindungen.* (J. Chem. Soc. London **67**. 664—84. — C. **95**. II. 345.) HESSE.

Anorganische Chemie.

Bohuslav Brauner, *Über das Atomgewicht von Tellur.* (J. Chem. Soc. London **67**. 549—51. — C. **95**. I. 999.) HESSE.

Fritz Schwarz, *Über eine neue Polyphosphorsäure, $H_5P_5O_{10}$, und einige Verbindungen derselben.* Nach den Untersuchungen von FLEISMANN und HENNEBERG sind fünf verschiedene Phosphorsäuren bekannt:

1. H_3PO_4 Orthophosphors., 2. $H_4P_2O_7$ Pyrophosphors., 3. $H_6P_4O_{13}$ Tetraphosphors., 4. $H_{12}P_{10}O_{31}$ Dekaphosphors., 5. HPO_3 Metaphosphors. Von diesen ist die Dekaphosphors. bisher am wenigsten gut charakterisiert, während die Tetraphosphors. zweifellos als selbständiges chemisches Individuum aufzufassen ist. Bei der Darstellung des Natriumsalzes der letzteren aus wasserfreiem Pyrophosphat und Hexametaphosphat konnten im allgemeinen die Angaben von FLEISMANN und HENNEBERG bestätigt werden; und konnte die Bildung des sauren Tetraphosphats, $Na_4H_2P_4O_{13}$, aus dem sauren Pyrophosphat, $Na_2H_2P_2O_7$, nicht beobachtet werden. Beim Erhitzen des letzteren auf 220° wird nur das Krystallwasser entfernt, und bei höherem Erhitzen entsteht Metaphosphat. Bei der Darstellung des Tetraphosphats wurden aber neben den Blättchen noch quadratische Kryställchen beobachtet, welche das Natriumsalz der bisher unbekannten Triphosphorsäure, $Na_5P_3O_{10}$, sind. Man stellt dasselbe am besten dar, indem man 100 g wasserfreies Pyrophosphat und 50—55 g Hexametaphosphat gemischt im Platintiegel auf dem Gebläse 15 Minuten erhitzt und die langsam abgekühlte glasige Schmelze in Stücke zerschlagen mit wenig k. W. übergießt, einige Stunden stehen läßt und den ungelösten Teil abfiltriert. Pulvern und Lösen der Schmelze in h. W. ist wegen der leichten Zersetzlichkeit des Triphosphats zu vermeiden. Aus der Lsg. krystallisiert das *Natriumphosphat* als weiße Kruste:

$$Na_4P_2O_7 + NaPO_3 = Na_5P_3O_{10}.$$

Der Wassergehalt des Salzes ließ sich nicht mit Sicherheit feststellen, da dasselbe sehr leicht verwittert, doch scheint es mit 10 Mol. W. zu krystallisieren. Es ist in W. s. ll., die Lsg. reagiert schwach alkalisch. Beim Kochen entsteht Pyrophosphat; mit Magnesiamischung entsteht kein Nd. NH_3 führt die Triphosphors. sofort in Orthophosphors. über. Von der Pyrophosphors. unterscheidet sich die neue S. dadurch, daß sie mit einem Überschuß einiger Schwermetallsalze, wie Co-, Ni-, Cu- und Zn-Sulfat nur in ganz konz. Lsg. gefällt wird. Der Grund hierfür liegt in der Bildung von Doppelsalzen, die sich aus verdünnteren Lsgg. krystallisiert ausscheiden. Die freie S. aus dem Kupfersalz mit H_2S freigemacht, verwandelt sich in wss. Lsg. schnell in Pyrophosphors.; sie koagaliert infolge dessen Eiweiß nicht, sondern nur in statu nascendi, wenn man sie aus dem Na-Salz durch einen Tropfen Essigs. frei macht. — Die vierseitigen Täfelchen des Na-Salzes scheinen nach der Untersuchung von W. MÜLLER dem triklinen System anzugehören und stellen Zwillingsverwachsungen dar. Aus dem Natriumsalz wurden folgende andere Verbb. der Triphosphors. dargestellt, die nur kurz angeführt seien. *Kobaltnatriumtriphosphat*, $Na_2CoP_2O_{10} + 12H_2O$, rosarote, seidenglänzende Krystalle; *Nickelnatriumtriphosphat* $Na_2NiP_2O_{10} + 12H_2O$, grüne, seidenglänzende Krystalle. Beide Salze bilden rhombische Prismen und sind isomorph. Außer diesen löslichen Doppelsalzen bilden sich bei der Darst.

Ndd., welche Co, resp. Ni und Na in nicht konstanten Verhältnissen enthalten. Beim Kupfersalz jedoch hat der entstehende Nd. die Zus. eines *Kupfertriphosphats*, $Cu_5P_6O_{20} + 13H_2O$, während sich aufserdem nur ein natronhaltiges Pyrophosphat ausschied. Die Versuche, das Bleisalz darzustellen, führten zum Bleisalz der Tetraphosphors., $Pb_2P_4O_{13}$. *Bariumtriphosphat*, $Ba_5P_6O_{20}$, fällt aus der Lsg. des Natronsalzes als weifser, flockiger Nd., ebenso das *Calciumtriphosphat*, $Ca_5P_6O_{20}$. *Zinktriphosphat*. Sowohl der in konz. Lsgg. entstehende Nd., als das aus dem Filtrat erhaltene krystallisierte Salz haben die Zus. $NaZn_2P_3O_{10}$. Es bildet prismatische, wahrscheinlich trikline Krystalle. (Z. Anorg. Ch. **9**. 249—66. 8/7. [4/4.] Charlottenburg. Lab. der Techn. Hochsch.) MEYER.

Bohuslav Brauner, *Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Lösungen von Antimon-, Arsen- und Tellursäure.* (J. Chem. Soc. London **67**. 547—48. Forts. — Vergl. C. **95**. I. 1000.) HESSE.

C. Kippenberger, *Reduktionsvorgänge in neutralen Salzlösungen.* Vf. giebt eine vorläufige Mitteilung über seine Resultate, welche an anderem Orte ausführlich behandelt werden sollen. Bezüglich der Reduktion der Kohlens. und ihrer Salze durch Metalle ist Vf. im allgemeinen zu denselben Resultaten gekommen, wie LIEBEN (S. 12). Verss. mit anderen Salzen zeigten, dafs eine Anzahl Metalle, in Pulverform angewandt, aus neutralen wss. Salzlsgg. Wasserstoff entwickeln, was nur aus der Annahme der hydrolytischen Dissociation zu erklären ist. Chlornatrium wird z. B. in wss. Lsg. durch Magnesium in der Weise gespalten, dafs sich zunächst unter Wasserstoffentwickelung Magnesiumchlorid bildet, welches aber alsbald durch Na + OH als Hydroxyd gefällt wird. Ähnlich bei der Einw. von Mg auf $MgSO_4$, von Pb auf $Pb(NO_3)_2$, wo ebenfalls das zugefügte Metall unter H-Entw in Lsg. geht, während sich Hydrat abscheidet. Der Wasserstoff tritt natürlich nur als solcher auf, wenn er nicht in statu nascendi Reduktionswirkungen ausüben kann. Bei sauren Salzen wird zunächst die überschüssige S. zersetzt. So wirkt Aluminium auf gelöste Dicarbonate zunächst unter Wasserstoffentwickelung und Ausfällung von Aluminiumhydroxyd, während die CO_3-Ionen sich wiederum mit dem gebildeten Monocarbonat zu Dicarbonat verbinden, worauf der Zerfall von neuem beginnt. Auf diese Weise wurden auch Nitrate und Chlorate reduziert. Läfst man z. B. Mg, Al oder Zn auf eine verd. Nitratlsg. einwirken, so bildet sich unter Reduktion von Nitrat Wasserstoff, welcher weitere Mengen Nitrat zu Nitrit reduziert. Aus letzterem bildet sich dann Hydroxylamin und schliefslich NH_3. Zwischen Hydroxylamin und Nitrit finden aber, je nach dem Mengenverhältnis, in welchem beide Körper zu einander stehen, verschiedene Rkk. statt, als deren Resultat Stickstoffoxydul, Ammoniak, Stickstoff, Stickstoffoxyd auftreten. Ähnlich werden chlorsaure Salze zu chlorigsauren Salzen reduziert, welche wiederum zu Chloriden u. Chloraten zers. werden etc., bis nur noch Chlorid in der Lsg. vorhanden ist, worauf freier Wasserstoff auftritt, hervorgerufen durch Einw. des Metalls auf die Ionen R und Cl. Vf. hat seine Unterss. auch auf das physiologisch-chemische Gebiet ausgedehnt. In einer Anmerkung macht Vf. auf die Ähnlichkeit seiner Resultate, welche ihn zur Annahme der Möglichkeit der Dissociation fast sämtlicher Salze in wss. Lsg. geführt haben, mit den von ARCTOWSKI über die Hydrolyse des Quecksilberchlorids (S. 352) erhaltenen aufmerksam. (Chem.-Ztg. **19**. 1269—70. 10/7. [20/6.] Zürich. Techn.-chem. Lab. d. eidgen. Polyt.) MEYER.

A. Werner u. **A. Klein**, *Über sogenannte amidochromsaure Salze.* Nachdem bereits von WYROUBOFF nachgewiesen worden ist, dafs die sogen. amidochromsauren Salze überhaupt nicht existieren oder wenigstens unter den von HEINTZE und von S. LÖWENTHAL eingehaltenen Bedingungen nicht erhalten werden können, dafs vielmehr die als amidochromsaure Salze beschriebenen Prodd. nur mehr oder weniger

verunreinigte Dichromate sind, veröffentlichen die Vff. ihre bereits früher begonnenen Unterss. über diesen Gegenstand, welche sie ebenfalls zu den negativen Resultaten von WYROUBOFF geführt haben. (Z. Anorg. Ch. **9**. 291—94. 8/7. [9/5.] Zürich. Univ.-Lab. A.) MEYER.

K. A. Hofmann und **O. F. Wiede**, *Weitere Mitteilungen über Nitrosoverbindungen des Eisens.* Vff. haben vor kurzem über einige Salze (K, Na, NH_3) der Dinitrosoeisenthiosulfosäure berichtet, welche durch Einleiten von Stickstoffoxyd in die wss. Lsg. von Eisenvitriol mit dem betreffenden Alkalithiosulfat entstanden.

Von neuen Salzen dieser S. wurde dargestellt das Rubidiumsalz, $Fe(NO)_2S_2O_3Rb + H_2O$, diamantglänzende, schwarze, spiefsige Krystalle, welche bedeutend schwerer l. sind, als das K- und das Na-Salz, und das noch schwerer l. Cäsiumsalz, $Fe(NO)_2S_2O_3Cs$, ebenfalls schwarze, glänzende Krystalle. Ein Thalliumsalz konnte dagegen nicht erhalten werden, was um so auffallender ist, als die Eisenheptanitrososulfosäure $Fe_4(NO)_7S_3K$, gerade ein sehr charakteristisches Tl-Salz bildet. Wahrscheinlich ist in dieser S. das Alkali am Schwefel, in der Thiosulfosäure dagegen am Hydroxyl der Sulfogruppe gebunden. (Trotzdem bleibt das Fehlen des Tl-Salzes bei der letzteren nicht weniger merkwürdig. D. Ref.) Die Thiosulfosäure spaltet nun ihre Sulfogruppe leicht ab und geht in die Heptanitrososulfosäure über. Dies geschieht z. B. beim Kochen der wss. Lsg. des Natriumsalzes. Die leicht zu gewinnende Heptanitrososäure wurde in Form ihres Thalliumsalzes, $Fe_4(NO)_7S_3Tl$ — dasselbe enthält wahrscheinlich kein Krystallwasser —, isoliert und aufserdem das Cäsiumsalz, $Fe_4(NO)_7S_3Cs + H_2O$, ein mattschwarzes, wl. Krystallpulver, und das Rubidiumsalz, $Fe_4(NO)_7S_3Rb + H_2O$, ein schwarzes, krystallinisches Pulver, dargestellt. Gemäfs der grofsen Stabilität der Heptanitrososulfos. bildet sich dieselbe unter mannigfachen Bedingungen; so wenn man zu in Wasser suspendiertem, frisch gefälltem Ferrosulfid Stickstoffoxyd leitet, oder wenn man durch ein Gemenge von Ferrohydroxyd und Schwefelkohlenstoff Stickstoffoxyd leitet. In beiden Fällen erhält man das Ammoniumsalz der Eisenheptasulfos. (In beiden Fällen bildet sich NH_3 durch teilweise Reduktion des Stickoxydes durch Ferrosulfid.)

Vermischt man ferner eine konz. Lsg. von 150 g Eisenvitriol in W. mit 60 g Kalilauge und 25 g Äthylmerkaptan, so entstehen beim Einleiten von Stickstoffoxyd schwarze, ölige Tropfen, welche krystallinisch erstarren und aus A. in grofsen, glänzend schwarzen, sechsseitigen Platten krystallisieren. Die Verb. ist ll. in absol. A., Ä., Aceton, CS_2, unl. in W., F. 78°. Sie hat die Zus. $Fe(NO)_2SC_2H_5$ und ist identisch mit dem *Dinitrosoeisenäthylmerkaptid* von PAWEL aus $Fe(NO)_2SK + 2H_2O$ mit Jodäthyl erhalten. Die Formel ist nach der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung zu verdoppeln. Der Ester der Heptas. liefs sich nicht darstellen. Wie mit Äthylmerkaptan, so läfst sich mit Thiophenol ein *Dinitrosoeisenphenylmerkaptid*, $C_6H_5SFe(NO)_2$ darstellen. Glänzend schwarze, blätterige Krystalle, F. 179°. Die Ausbeute wird durch die Bildung von Phenyldisulfid stark beeinträchtigt. Vff. hoffen, durch das Studium weiterer Derivate dieser beiden interessanten Körper Aufschlüsse über die merkwürdige Funktion der Nitrosogruppen zu erhalten. (Z. Anorg. Ch. **9**. 295—303. 8/7. [25/5.] München. Lab. d. Akad. d. Wiss.) MEYER.

F. Mylius und **O. Fromm**, *Versuche zur Herstellung von reinem Zink.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1563. — C. **95**. II. 351.) HESSE.

J. Knobloch, *Darstellung von reinem Zinksulfat aus rohem Zinkvitriol.* Eine sd. Lsg. von Zinkvitriol wird mit so viel *Zinkfluorid* versetzt, bis aller Kalk u. alle Magnesia gefällt sind, wobei ein Überschufs zu vermeiden und nötigenfalls durch etwas Gips zu entfernen ist. Dann wird etwas Zinkoxyd, mit W. angerieben, zugegeben, einen Tag unter öfterem Umrühren stehen gelassen, filtriert, mit etwas H_2SO_4 angesäuert u. zur Krystallisation eingedampft. Ist das Prod. noch Cl-haltig,

so krystallisiert man noch einmal aus W. um. — Das *Zinkfluorid* wird durch längeres Schmelzen von 1 Tl. gepulvertem Flufsspat mit 1,5 Tln. roher Pottasche im hess. Tiegel, Auslaugen der erkalteten M. mit W. und Durchseien, Versetzen der Lg. mit 4 Tln. rohem Zinkvitriol, in ebensoviel W. gel., als Nd. erhalten. Derselbe wird gut abgepreſst u. getrocknet. (Pharm. Ztg. **40**. 472—73. 20/7.) v. Soden.

H. L. Wells, *Über einige Jodverbindungen des Bleies mit überschüssigem Jod.* Vf. hat früher die Doppelsalze der Bleitetrachlorids, $(NH_4)_2PbCl_6$, K_2PbCl_6 und Cs_2PbCl_6, dargestellt. Analoge Bromide und Jodide mit Chinolin erhielten Classen und Zahorski, während Versuche des Vf., die den obigen Chloriden entsprechende Bromide und Jodide darzustellen, zu den Verbb. $K_2Pb_2Br_6.4H_2O$ und $K_2Pb_2J_6.4H_2O$ führten. Im Verfolg dieser Untersuchung wurden zwei schon früher von Johnson und von Groeger beschriebene Verbb. von Blei und überschüssigem Jod von neuem untersucht. — Johnson erhielt durch Vermischen einer h. konz. alkohol. Lg. von Kaliumtrijodid mit einer h. gesättigten Lg. von Bleiacetat einen krystallinischen Körper $Pb_3C_{36}H_{54}O_{28}K_6J_{17}$. Vf. giebt nach seinen zahlreichen Analysen, welche mit Material der verschiedensten Darstellungen ausgeführt wurden, dieser Substanz die Formel $5Pb(CH_3CO_2)_2.3KJ.6J$, ohne dieselbe als völlig sicher herzustellen.

Groeger beschreibt eine Verb. $PbO.PbJ_2.J_2$ als amorphen Nd. Vf. erhielt den Körper krystallinisch, indem er 10 g Jod in 100 ccm absol. A. löste, 50 g Bleiacetat in 150 ccm W., 3 ccm Eg., 300 ccm absol. A. zusetzte und 14—16 Std. stehen liefs. Beim Zusatz von Wasser ($1^1/_2$ l) krystallisieren schwarze, glänzende Krystalle aus (anscheinend tetragonal). Dieselben haben die Zus. $PbJ_2.PbO.J_2 + H_2O$. Groeger hat also den Wassergehalt der Verb. übersehen, denn auch in der amorphen Form enthält dieselbe 1 Mol. W. — Die beiden Körper von Johnson und von Groeger zeigen also keine deutlichen Beziehungen zu einander, lassen sich auch nicht als Verbb. des vierwertigen Bleies auffassen. (Z. Anorg. Ch. **9**. 304—11. 8/7. [25/4.] New-Haven. Conn. Sheffield. Scientific School.) Meyer.

F. Emich, *Bemerkung.* Moissan hat in seiner Abhandlung über die N-Verb. des Ti (**95**. I. 595) behauptet, dafs die Bildung dieser Verb. das erste Beispiel einer Verbrennung eines Elementes in N sei. Vf. bemerkt dazu, dafs O. Prelinger vor $1^1/_2$ Jahren im Grazer Laboratorium beobachtet hat, dafs metallisches Mangan beim Erhitzen im N-Strome unter Erglühen ein Nitrür bildet (vergl. **94**. II. 548). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1585. 15/7. [2/7.] Graz. Lab. d. techn. Hochsch.) Hesse.

Peter Klason, *Über die Konstitution der Platinverbindungen.* Aus dieser rein theoretischen Abhandlung seien folgende Hauptgesichtspuukte hervorgehoben: Alle bekannten Platinverbb. lassen sich in folgendes System einreihen, welches in seinen einzelnen Gliedern vollkommene Analogie mit den Schwefelsauerstoffverbb. zeigt:

$PtCl_2$	SH_2
$Pt<^{aCl}_{Cl}$	$\left(S<^{OH}_{H}\right)$
$(Pt[aCl]_2)$	$(S[OH]_2)$
$aPtCl_2$	OSH_2
$aPt<^{aCl}_{Cl}$	$OS<^{OH}_{H}$
$aPt(aCl)_2$	$OS(OH)_2$
a_2PtCl_2	O_2SH_2
$a_2Pt<^{aCl}_{Cl}$	$O_2S<^{OH}_{H}$
$a_2Pt(aCl)_2$	$O_2S(OH)_2$.

Will man, A. Werner folgend, räumliche Vorstellungen zur Erklärung gewisser Isomerien zu Hilfe nehmen, so sind zunächst die Platinooxalsäuren auszuschliefsen,

die thatsächlich nicht geometrisch isomer sind, wie SÖDERBAUM nachgewiesen hat. Die geometrische Isomerie der Platodipyridindiammoniakchlorüre ist sowohl in Bezug auf ihr chemisches (siehe Seite 451), als auf ihr physikalisches Verhalten zweifelhaft, und gegen die geometrische Isomerie der beiden Platindiammoniakchlorüre spricht schliefslich die fundamentale Verschiedenheit ihres Verhaltens gegen Alkylsulfhydrate (siehe Seite 440). Wollte man aber diese Isomerie geometrisch zur Anschauung bringen, so eignet sich nach Ansicht des Verfassers eine doppelte hexagonale Pyramide (Rhomboëder) besser als das von WERNER bevorzugte Oktaëder. — Diese Verhältnisse können hier nicht näher ausgeführt werden, sie fanden zum Teil in der nachfolgenden Besprechung der experimentellen Arbeiten des Vfs. Berücksichtigung. Als Resultat der letzteren sei hervorgehoben, dafs Vf. den wichtigsten Platinammoniakverbb. folgende Formeln zuschreibt, welche dieselben als Derivate der „platinigen" $[HPt(OH)_3]$, resp. „Platinsäure" $[H_2Pt(OH)_4]$ kennzeichnen:

$(NH_3)_2PtCl_2$, Ammoniakplatinchlorür (REISETS zweites Chlorid).
$NH_3PtClNH_3Cl$, Ammoniakplatochloraminchlorür (PEYRONES Chlorid).
$(NH_3)_2Pt(NH_3Cl)_2$, Ammoniakplatinaminchlorür (REISET's erstes Chlorid).
$HPtCl_2NH_3Cl$, Wasserstoffplatodichloraminchlorür (Säure von COSSA).
$HPtCl<\begin{matrix}NH_3Cl\\H_2OCl\end{matrix}$, Wasserstoffplatochloraminaquochlorür (S. vom Vf. dargestellt).
$(NH_3)_2(ClNH_3)_2Pt(NH_3Cl)_2$, Ammoniakchloraminoplatinaminchlorid (Salz von DREHSEL).

Hierzu ist zu bemerken, dafs sich Vf. in den Tetraammoniaken das Platammonium von GRAHAM und HOFMANN, gepaart mit Ammoniak, den Ansichten von CLAUS entsprechend, denkt, also $(NH_3)_2Pt(NH_3Cl)_2$. Es ist das eine Kombination der beiden Grundanschauungen über die Diammoniake. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1477—89. 15/7. [15/6.] Stockholm. Techn. Hochsch.) MEYER.

Tom Kirke Rose, *Notiz über das Schmelzen von Goldlegierungen.* (J. Chem. Soc. London **67**. 552—56. — C. **95**. II. 155.) HESSE.

Organische Chemie.

Nikodemo Caro, *Über eine Synthese des Äthylalkohols.* Der Vf. läfst Acetylen (aus Calciumcarbid) durch drei WOULFF'sche Flaschen mit konz. Jodwasserstoffsäure streichen, wobei sich Äthylidenjodid, $CH_3.CHJ_2$, in einer Ausbeute von 55—57 % bildet. Dasselbe siedet, mit Ä. ausgeschüttelt und im Vakuum fraktioniert, bei 175°. (Unter welchem Druck? D. Ref.) Bei der Verseifung mit konz. KOH bildet sich daraus zum Teil Acetylen zurück, zum Teil entsteht Aldehyd, welcher unter der Einw. des Verseifungsmittels in Alkohol (45%) und Essigs. übergeht:

$$CH_3CHJ_2 + 2KOH = 2KJ + H_2O + C_2H_2$$
$$CH_3CHJ_2 + 2KOH = 2KJ + CH_3COH + H_2O$$
$$2CH_3COH + KOH = CH_3COOK + CH_3.CH_2OH.$$

Wird die Verseifung mit feuchtem Silberoxyd ausgeführt, so bilden sich nur Spuren Acetylen und bis zu 90% A. (!) und essigs. Kali.

Erhitzt man das Jodid mit W. im zugeschmolzenen Rohre auf 130—150°, so entsteht Aldehyd, Jodäthyl und Jodwasserstoffs.; setzt man dagegen Zinkoxyd und Zinkstaub zu, so entsteht glatt A. in einer Ausbeute bis 70%. (Chem. Ind. **1895**. 226. Berlin. Elektrochem. Inst. der techn. Hochsch.) MEYER.

W. Kerp, *Notiz über die Fähigkeit des gewöhnl. Alkohols, bei hoher Temperatur reduzierend zu wirken.* Nicht nur Natriumalkoholat, dessen Wirkung HALLER und

Minguin (S. 129) studierten, auch der gewöhnliche A. wirkt beim Erhitzen mit reduzierbaren Substanzen reduzierend. Bei 6-stündigem Erhitzen von 1 g Benzophenon mit 5 ccm absolutem A. auf 300—320° (Rohr) entsteht Benzhydrol, während im Destillat reichliche Mengen Acetaldehyd nachweisbar sind. Die Rk. wurde noch beim Diphenylenketon, Acetophenon, Phenanthrenchinon und Anthrachinon studiert. Die angegebene Temperatur konnte nicht beibehalten werden. Beim Erhitzen von A. allein auf 340° entsteht kein Aldehyd. Benzaldehyd läßt sich unter den angegebenen Bedingungen nicht reduzieren. — Bei Anwendung von Amylalkohol konnte Valeraldehyd nachgewiesen werden, bei Einw. von Methylalkohol war kein Formaldehyd zu konstatieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1476. 15/7. [18/6.] Göttingen. Univ.-Labor.) Hesse.

Alfred B. Searle u. **Arnold R. Tankard**, *Notiz über die Bildung von Citronensäure durch die Oxydation von Rohrzucker*. Der Nd., den Phipson (S. 357) bei der Oxydation von Rohrzucker durch Kaliumpermanganat in Ggw. von H_2SO_4 und Erhitzen der Lsg. nach Zusatz von Chlorcalcium erhalten hat, scheint nicht aus Calciumcitrat, sondern aus wasserhaltigem Calciumsulfat bestanden zu haben. (Chem. News **72**. 31—32. 19/7.) Bodländer.

Horace T. Brown u. **G. Harris Morris**, *Über die Isomaltose von C. J. Lintner*. Aus ihren Unterss. über das von Lintner als Isomaltose bezeichnete Prod. ziehen die Vff. die folgenden Schlüsse. Unterwirft man die Prodd. der Stärkeumwandlung durch Diastase der Fraktionierung nach irgend einer Methode, so entspricht jede Fraktion genau dem Gesetz des bestimmten Verhältnisses zwischen Drehung und Reduktionsvermögen. Die „Isomaltose" ist keine einfache Verb., sondern wird durch Fraktionierung mit A. oder durch Gärung so zerlegt, wie ein Gemisch von Maltose mit dextrinartigen Substanzen der Maltodextrin- oder Amyloinklasse. Das als Isomaltosazon von Lintner beschriebene krystallisierende Osazon ist ein durch die Ggw. kleiner wechselnder Mengen einer anderen Substanz in Krystallform und F. modifiziertes Maltosazon. Die Substanzen, welche das Maltosazon so modifizieren, sind Einwirkungsprodd. von Phenylhydrazin auf die erwähnten dextrinartigen Substanzen. Dies wurde analytisch durch Fraktionierung und durch Gärung und synthetisch dadurch bewiesen, daß reines Maltosazon in Ggw. der nicht krystallisierenden Prodd. der Einw. von Phenylhydrazin auf die Maltodextrine, Prodd. von niedrigem F. und anderem Krystallhabitus giebt. Unter den Prodd. der Einw. von Diastase auf Stärke giebt nur die Maltose ein krystallisierbares Osazon. — In der Diskussion beansprucht Ling für sich und Baker die Priorität des Nachweises, daß Lintner's Isomaltose kein homogenes Prod. ist. (Chem. News **72**. 45. 26/6.; London Chem. Soc. [20/7.*].) Bodländer.

Arthur R. Ling und **Julian L. Baker**, *Einwirkung von Diastase auf Stärke. Natur von Lintner's Isomaltose*. Die Vff. haben früher (**95**. I. 635) aus den Prodd. der Umwandlung von Stärke durch Diastase aus Grünmalz eine Substanz isoliert, deren Drehung und Reduktion angenähert derjenigen von Lintner's Isomaltose gleicht. Der Stoff hat nach der Analyse und der Gefrierpunktserniedrigung die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$. Bei Behandlung mit Phenylhydrazin giebt dieser Stoff aber hauptsächlich Maltosazon neben einer kleinen Menge eines bei 145—152° schmelzenden Osazons. Letzteres ist aber nur unreines Maltosazon. Neuere Untersuchungen der Vff. bestätigten, daß Lintner's sogenannte Isomaltose ein Gemisch von Maltose mit dem einfachen Dextrin $C_{12}H_{20}O_{11}$ ist. Glucose wird durch die Diastase des Grünmalzes weder aus Stärke, noch aus Maltose gebildet. Es war früher berichtet worden, daß die Vff. bei der Einw. von Diastase aus dem bei hoher Temperatur getrockneten Brauermalz auf Stärke ein Prod. erhielten, das mit essigsaurem Phenylhydrazin neben Glucosazon ein Osazon giebt, welches in Krystallform und F. dem

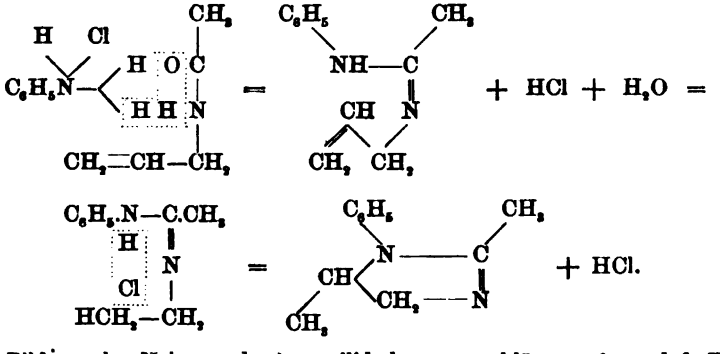
Isomaltosazon gleicht, aber die Zus. $C_{18}H_{30}O_{14}(N_2HC_6H_5)_2$ besitzt, gleich, als wenn es von einer Hexatriose $C_{18}H_{32}O_{16}$ abgeleitet wäre. Es scheint, daſs das Triosazon durch die Einw. von Phenylhydrazin auf ein Gemisch von Glucose u. dem einfachen Dextrin $C_{12}H_{20}O_{10}$ entsteht. Behandelt man die „Isomaltose" in Ggw. von Glucose mit Phenylhydrazinacetat, so besteht der in h. W. l. Teil des Prod. aus einem Gemisch des Triosazons mit Maltosazon. (Chem. News **72**. 45—46. 26/7.; London Chem. Soc. [20/6.*].) BODLÄNDER.

C. J. Lintner, *Entgegnung auf die Mitteilung von Brown und Morris über die Nichtexistenz der Isomaltose.* Der Vf. nimmt an, daſs BROWN und MORRIS nicht die reine Isomaltose in den Händen gehabt haben. Daſs ein Gemisch von Stärkeumwandlungsprodd. ein Drehungsvermögen von 140° haben und ein Osazon vom F. des Isomaltosazons geben könne, sei nicht bestritten worden. Die Amyloine von BROWN und MORRIS sind wahrscheinlich Gemenge von Dextrinen und Isomaltose. (Z. ges. Brauw. **18**. 233—35.) BODLÄNDER.

W. C. Hancock und **O. W. Dahl**, *Die Chemie der Lignocellulose. Ein neuer Typus.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1558. — C. **95**. II. 358.) HESSE.

G. C. Clayton, *Über eine Synthese von Dihydroxyloxalinen.* Durch Erhitzen des Allylbenzamids oder Allylacetamids mit den Chlorhydraten aromatischer Amine entstehen Dihydroglyoxaline. — *Allylacetamid.* Durch Erhitzen von 150 g Senföl mit 90 g Eg. auf 120° (1½ Tage) unter Erhöhung des Druckes durch Vorlegen von Hg entsteht das bei 13 mm bei 109—112° sd. Allylacetamid, farblose Fl., schwacher Geruch, K. 215°, D^0. 0,9724, D^{15}. 0,9608, bildet mit HCl hygroskopisches Chlorhydrat. — *Allylformamid* entsteht in gleicher Weise bei Anwendung von Ameisens., K_{15}. 109°, D^0. 1,0078. — *α-μ-Dimethyl-n-phenyldihydroglyoxalin*, $C_{11}H_{14}N_2$. 30 Tle. Allylacetamid und 39 Tle. Anilinchlorhydrat werden 10 Stdn. auf 180° erhitzt und durch sehr verd. HCl das Hydroglyoxalin gel., während Acetanilid ungelöst bleibt. Die durch Alkalien frei gemachte Base ist ein angenehm ätherisch riechendes Öl, K_{12}. 133—134°, D^0. 1,0564, D^{15}. 1,0433. Chlorhydrat krystallisiert, hygroskopisch. Pt-Salz analysiert. — *α-μ-Dimethyl-n-paratolyldihydroglyoxalin*, $C_{12}H_{16}N_2$, entsteht aus Allylacetamid und Paratoluidinchlorhydrat als ölige Base, K_{12}. 145°, daneben p-Acettoluid, F. 147°. — *α-Methyl-μ-n-diphenyldihydroglyoxalin*, $C_{16}H_{16}N_2$, wurde aus Allylbenzamid u. Anilinchlorhydrat durch Erhitzen auf 210° etc. als krystallinisch erstarrendes Öl erhalten, F. 65°, K_{12}. 192°.

Mechanismus der Dihydroglyoxalinbildung. Der Vf. erklärt die Bildung durch folgendes Schema:



Die Bildung des Nebenprod., Acetanilid, kann so erklärt werden, daſs W. und HCl spaltend auf das zunächst aus Allylacetamid und Anilin gebildete Konden-

sationsprod., in welchem sich die Ringschließung noch nicht vollzogen hat, unter Bildung von Acetanilid und Allylamin einwirken. Man mußte dann auch durch Erhitzen von Acetanilid und Allylaminchlorhydrat zu Dihydroglyoxalinen gelangen, was durch Versa bestätigt wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1665—69. 29/7. 9/7. Heidelberg. Lab. von Prof. KRAFFT.) HESSE.

A. Salomon und **E. Pohl**, *Über die Einwirkung von Hydrazinen auf Acetylentetracarbonsäureester.* Aus Hydrazin und dem genannten Äthylester bildet sich in wss.-alkoh. Lsg. nach der Gleichung:

$$(C_2H_5O_2C)_2.CH{-}CH(CO_2.C_2H_5)_2 + 2NH_2.NH_2 = 4C_2H_5OH + \begin{matrix}NH.CO.CH.CO.NH\\ \dot{N}H.CO.\dot{C}H.CO.\dot{N}H\end{matrix}$$

ein Dihydrazid, welches nicht umkrystallisiert, aber auf Grund seiner sauren Eigenschaften durch mehrmaliges Lösen in Na_2CO_3-Lsg. und Ausfällen mit HCl gereinigt werden konnte. Durch Erwärmen mit verd. HCl wird die Verb. zerstört; sie reduziert Ag- und Cu-Salzlsgg., giebt mit $FeCl_3$-Lsg. ein dunkelgrünes Oxydationsprod., löst sich in verd. Ammoniak, wird durch konzentriertes in einen rotbraunen Körper verwandelt, unl. in h. W. Die Salze $BaC_6H_4N_4O_4 + H_2O$ u. $CaC_6H_4N_4O_4 + 2H_2O$ sind farblose Ndd., welche sich schnell blau färben. Für dieselben ist nach der Arbeit von CURTIUS (**95**. I. 1024) nebenstehende Konstitution anzunehmen. Mit Phenyl- u. p-Tolylhydrazin wurden Tetrahydrazide, $(R.NH.NH)_2(CO.CH.CO)_2(NH.NH.R)_2$, erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1722—24. 29/7. [29/4.*].) SCHMITZ-DUMONT.

Eug. Bamberger u. **Edm. Renauld**, *Eine neue Bildungsweise des Diazomethans.* Wie Nitrosobenzol mittels Hydroxylamin in sein Oxim — das Isodiazobenzol — übergeführt wird (Seite 99), so kann entsprechend in der Fettreihe das analog konstruierte Dichlormethylamin in Isodiazomethanhydrat verwandelt werden, welches spontan in Diazomethan und W. zerfällt:

$$CH_2.NCl_2 + H_2N.OH = 2HCl + CH_2.N{:}N.OH = H_2O + CH_2{<}\begin{matrix}N\\ \ddot{N}\end{matrix}$$

Das Dichlormethylamin wurde nach der Methode von TSCHERNIAC dargestellt, indem Methylaminchlorhydrat mit Chlorkalk destilliert wurde. Beim Erhitzen des Dichlormethylamins für sich oder mit W. findet heftige Detonation statt, wenn man eine Flamme nähert. — Für die Darst. des Diazomethans werden 3,55 g scharf getrocknetes Hydroxylaminchlorhydrat in wenig Methylalkohol gelöst und unter Eiskühlung mit einer konz. methylalkohol. Lsg. von Natriummethylat versetzt (aus 3,7 g Metall); zu dieser Fl. läßt man bei 0° eine stark verd., absolut äther. Lsg. von 5 g Dichlormethylamin zutropfen. Das gasförmige Diazomethan entweicht und verdichtet sich in den mit Eis gekühlten Vorlagen. Aus 5 g Dichlormethylamin werden durchschnittlich 0,38 g Diazomethan (18% der Theorie) erhalten. v. PECHMANN's Methode liefert erheblich bessere Ausbeuten u. dürfte für die Darst. größerer Mengen den Vorzug verdienen.

In Analogie der Bildung von Isodiazobenzol aus Nitrosobenzol u. Hydroxylamin nimmt Vf. an, daß die aliphatischen Diazoverbb. ebenfalls Anhydride von Isodiazohydraten sind, was mit ihrem chemischen Charakter in Einklang steht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1682—85. 29/7. [15/7.] Zürich. Chemisch-analytisches Lab. des eidgenöss. Polytechn.) MEYER.

Peter Klason, *Beiträge zur Kenntnis der Platinäthylsulfidverbindungen.* Wie BLOMSTRAND gezeigt hat, existiert die Verb. zwischen 1 Mol. Platinchlorür u. 2 Mol.

Äthylsulfid in zwei isomeren Formen, deren F. zu 81°, bezw. 106° angegeben wird. Nach Vf. hatte BLOMSTRAND in seinem aus Methylsulfid und Kaliumplatinchlorür gewonnenen α-Chlorid ein Gemisch beider Chloride in Händen. Die reinen Verbb., welche man durch ein Gemenge von A. und Aldehyd von einander trennen kann, worin die α-Verb. swl. ist, haben beide denselben F. 108°. In Lsg. gehen die Isomeren bei einer Temperatur von etwas über 60° leicht ineinander über. Silbernitrat fällt das Chlor aus der α-Verb. allmählich, aus der β-Verb. sofort aus. Das aus den beiden Chloriden mit KBr, resp. KJ erhaltene Bromid und Jodid, von denen Isomere nicht existieren, gehört nicht der β-Reihe an, wie BLOMSTRAND vermutete, sondern der α-Reihe.

Läfst man auf die beiden Chloride — die α-Verb. ist der Theorie nach Äthylsulfid-Platochloräthylsulfinchlorür, $(C_2H_5)_2SPtCl(C_2H_5)_2SCl$, die β-Verb. Äthylsulfidplatinchlorür, $(C_4H_{10}S)_2PtCl_2$ — in Chlf.-Lsg. trockenes NH_3 einwirken, so entstehen zwei isomere Salze, $Pt(NH_3)_2(C_2H_5)_2SCl_2 + H_2O$, resp. $PtC_4H_{10}S.3NH_3Cl_2 + H_2O$, welche sich in ihrem Verhalten gegen gewisse Reagenzien, sowie beim trockenen Erhitzen unterscheiden, wobei sie zwei isomere Platintriammoniakchlorüre neben Ammoniakplatinchlorür hinterlassen.

Versetzt man die beiden Chloride in alkoh. Lsg. mit Äthylsulfhydrat, so tauscht sich Chlor gegen Thioäthyl aus, und Äthylsulfid geht fort, so dafs Platinmerkaptid bleibt; Phenylsulfhydrat dagegen bildet *Äthylsulfidplatothiophenyl*, $C_4H_{10}SPt(SC_6H_5)_2$, mikroskopische Nadeln, welche trocken allmählich Äthylsulfid abgeben.

Läfst man dagegen Äthylsulfidhydrat in Chlf.-Lsg. auf die Chloride einwirken, so wird nur ein Chloratom ersetzt, und es entsteht *Äthylsulfidplatothioäthylchlorür*, $(C_2H_5)_2SPtSC_2H_5Cl$, gelbe Krystalle, F. 124°. Die Verb. giebt mit Br in Chlf.-Lsg. ein Bromid $C_4H_{10}SBr_2PtSC_2H_5Cl$, ein rotes Krystallpulver; in alkoh. Lsg. werden mit Brom- und Jodkalium schön krystallisierende Verbb. erhalten, die noch nicht näher untersucht sind.

Die Verb., welche aus den beiden Chloriden durch Einw. von Kaliumplatinchlorür entsteht, und welche BLOMSTRAND für ein Doppelsalz zwischen der β-Form u. Platinchlorür hält, ist nach des Vfs. Ansicht Äthylsulfidplatochlorür, $C_4H_{10}SPtCl_2$, weil es mit Äthylsulfhydrat in das erwähnte Äthylsulfidplatothioäthylchlorür übergeht. Wird letzteres in Chlf.-Lsg. mit trockenem NH_3 behandelt, so bildet sich *Ammoniakplatothioäthylaminchlorür*, $NH_2Pt<^{NH_2Cl}_{SC_2H_5}$. Dasselbe ist in W. sll. Die Lsg. zers. sich beim Stehen. Wird dieselbe mit Kaliumplatinchlorür versetzt, so krystallisiert das dem MAGNUS'schen Salze analoge *Ammoniakplatothioäthylaminplatinchlorür*, $(NH_2PtSC_2H_5)_2PtCl_4$, aus. Da man das Ammoniakplatothioäthylaminchlorür auch direkt aus PEYRONE's Chlorid durch Substitution eines Cl-Atoms gegen Thioäthyl erhalten kann, so mufs letzterer Verb., falls bei dieser Rk. keine Umlagerung stattfindet, die Formel $NH_3PtClNH_3Cl$ zukommen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1493 bis 1500. 15/7. [15/6.] Stockholm. Techn. Hochsch.) MEYER.

James Walker, *Die Umwandlung von Ammoniumcyanat in Harnstoff.* Die Umwandlung des Ammoniumcyanats in Harnstoff ist umkehrbar, da in $^1/_{10}$ normaler wss. Lsg. von Harnstoff bei 100° 5% des Harnstoffs in Ammoniumcyanat verwandelt werden. Die Umwandlung folgt den Gesetzen einer bimolekularen Rk., nicht, wie angenommen werden könnte, einer monomolekularen. Die Ursache hiervon liegt in der elektrolytischen Dissociation des Ammoniumcyanats; es geht dies aus Bestimmungen des Einflusses von gleichionigen Elektrolyten, wie Ammoniumsulfat u. Kaliumcyanat, auf die Geschwindigkeit der Umwandlung hervor. Der Einfluſs, den Silbernitrat auf die Umwandlung von Harnstoff in Ammoniumcyanat ausübt, läfst sich gleichfalls aus der Dissociationstheorie richtig berechnen. Die Änderung der Umwandlungs-

geschwindigkeit mit der Temperatur läfst sich durch die Formel von VAN'T H ausdrücken. (Chem. News **72**. 46. 26/7.; London Chem. Soc. [20/7.*].) Bost.

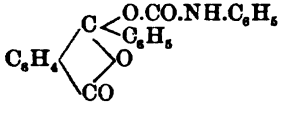
H. J. H. Fenton, *Notiz über die Umwandlung von Ammoniumcyanat in Harnstoff.* Bei Behandlung mit Natriumhypobromit oder Natriumhypochlorit entwic Ammoniumcyanat nur die Hälfte des Stickstoffs. Es läfst sich hierauf eine Met zur Bestimmung der Umwandlung einer gegebenen Menge Ammoniumcyanat Harnstoff gründen, wenn man das beständige Stickstoffdefizit von 8% bei der Hy bromitmethode berücksichtigt. Die Umwandlung erfolgt in wss. Lsg. zuerst sch dann langsamer und erreicht, ohne vollständig zu sein, eine Grenze, die mit Temperatur variiert. Daraus läfst sich folgern, dafs die Rk. umkehrbar ist. H stoff, welcher durch Hypobromit vollständig zersetzt wird, giebt bei Behandlung Hypochlorit nur die Hälfte seines Stickstoffs ab. Vielleicht beruht dies darauf, Hypochlorit den Harnstoff direkt gar nicht angreift, sondern nur das daraus standene Ammoniumcyanat, und dafs letzteres immer wieder, weil das Gleichge gestört ist, neu aus Harnstoff gebildet wird. (Chem. News **72**. 46—47. 26/7.; Lo Chem. Soc. [20/7.*].) BODLÄNDE

R. Fittig, *Umlagerungen bei den ungesättigten Säuren. Über die sogen Phenyloxycrotonsäure.* Die aus dem Cyanhydrin des Zimmtaldehyds darges Phenyloxycrotonsäure erwies sich identisch mit Benzoylpropionsäure. gaben bei Reduktion mit Na-Amalgam glatt Phenylbutyrolakton und Phenyloxybutyrolakton (TIEMANN und BIEDERMANN, **92**. I. 289). Da nach Unterss. von E. FISCHER und STEWART (**92**. II. 648) dem Nitril aus Zimmtald die Formel $C_6H_5.CH{=}CH.CH(OH)CN$ zukommt, so mufs bei Verseifung des Ni mit HCl die aufsergewöhnliche Umwandlung $C_6H_5.CH{=}CH.CH(OH)CO_2H$ zu C $CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ stattfinden. Die früher mit der Phenyloxycrotonsäure unve baren Eigenschaften dieser S. sind nun mehr als Eigenschaften der Benzoylpro säure durchaus normal (vgl. auch PULVERMACHER, **93**. I. 637). (Ber. Dtsch. ch Ges. **28**. 1724—25. 29/7. [15/7.] Strafsburg.) SCHMITZ-DUMONT

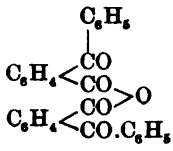
H. N. Warren, *Die Darstellung von Cyaniden.* Der Vf. führt die bisher Verss. an, durch Behandlung von Nitraten mit organischen Stoffen, durch Reduk von Rhodaniden und durch Erhitzung von Stickstoffverbb. mit Kalk oder B Cyanide darzustellen. Eine eigene Methode giebt der Vf. nicht an. (Chem. N **72**. 40. 26/7.) BODLÄNDE

A. Haller, *Einwirkung von Phenylisocyanat auf einige Säuren und E* 1. Beim Mischen gleicher Moleküle von Cyanessigs. und Isocyanat bildet sich Entwicklung von CO_2 das *Cyanacetanilid*, $CNCH_2.CO.NH.C_6H_5$, aus A. in wei Blättchen, F. 199°. — 2. Beim Erhitzen von Methylsalicyls. mit Phenylisocyanat 120° entsteht Methylsalicylsäureanilid, $C_6H_4{<}^{OCH_3\ (1)}_{CO.NH.C_6H_5\ (2)}$, F. 62°. Die D des Methylsalicylsäureanhydrids gelang nicht. — 3. Bei Anwendung der gleic Rk. auf die isomere Anissäure bildet sich das Anhydrid, F. 98—99°. Bei höh Erhitzen, 180—190°, wurde p-Methoxybenzanilid, F. 168—169°, aus A. in wei Blättchen krystallisierend, erhalten. — 4. Bei der Anwendung der Rk. auf Phe glykolsäure, $C_6H_5.CHOH.COOH$, wurde das Anilid erhalten, F. 145—146°. — 5. die Benzoylbenzoësäure sind früher zwei Formeln aufgestellt worden (vgl. **94**. II. Wenn die Laktonformel (Formel II. **94**. II. 368) richtig ist, so müfste die Benz benzoësäure mit Phenylisocyanat ein Phenylcarbaminester von der Formel I. geb wenn die Ketonsäureformel richtig ist, so mufs sich ein Anhydrid (Formel II.) dann ein Anilid (Formel III.) bilden. Die Bildung der beiden Verbb. I. und wurde je nach den Versuchsbedingungen konstatiert.

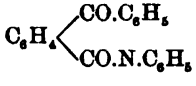
I.



II.



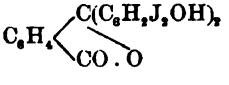
III.



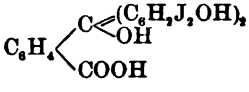
Beim Vermischen einer Lösung von Benzoylbenzoësäure in einem Gemisch von trockenem Ä. und PAe. mit der theoretischen Menge Phenylisocyanat u. Abdampfen unter einer Glocke entstehen farblose Krystalle, welche beim Auflösen in w. Lösungsmitteln sich zers. Durch Erwärmen der Ingredienzien auf dem Wasserbad verflüssigt sich das Gemisch, und es färbt sich braun, dann grün. Das nach einiger Zeit fest werdende Prod. wird mit sd. Bzl. behandelt und fraktioniert krystallisiert. Man erhält dann das Anhydrid in durchsichtigen Krystallen, identisch mit dem von PECHMANN (Ber. **13**. 1866) dargestellten Produkt. — Beim Erhitzen des Gemisches von Phenylisocyanat und o-Benzoylbenzoësäure auf 140—150° entwickelt sich lebhaft CO_2, und es entsteht ein braunes, harziges Prod., aus welchem eine bestimmte Verb. nicht isoliert werden konnte. — 6. Weinsäureester verbindet sich bei 130° mit Phenylisocyanat unter Bildung der Verb. $\begin{matrix}C_2H_5O.CO.CHO.CO.NHC_6H_5\\ C_2H_5O.CO.CHO.CO.NHC_6H_5\end{matrix}$, aus Benzol in weifsen Nadeln, F. 164°, kryst., $[\alpha]_D = -61{,}56°$ (Chloroformlsg.). (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 189—93. [22/7.*].) HESSE.

Alex Classen und **Walther Löb**, *Über die Einwirkung von Jod auf Phenolphtaleïn.* Bei der Jodierung von Phenolphtaleïn entsteht immer das *Tetrajodphenolphtaleïn* (I.). — Bei einigen Rkk. gelang es, eine um 1 Mol. H_2O reichere Verb. zu erhalten (II.).

I.



II.



I. Jodierung in alkalischer Lösung. Zu einer Lsg. von 6 g Phenolphtaleïn in 100 ccm H_2O u. 8 g NaOH wurde eine Lsg. von 20 g J und 20 g KJ in 100 ccm bei Zimmertemperatur gegeben, das nach dem Ansäuern ausgefällte Tetrajodphenolphtaleïn durch Lösen in NaOH und Dest. des wieder ausgefällten Prod. mit Wasserdampf gereinigt, amorphes, weifses Pulver, bei 220° zers., ll. in Alkalien, unl. in W. und SS., wl. in A., durch konz. H_2SO_4 oder HNO_3 unter Ausscheidung von J zers. Löst man das amorphe Prod. in alkoh. NaOH u. fällt diese Lsg. mit alkoh. HCl, so scheidet beim Erkalten das Prod. sich krystallinisch aus. Bei Zusatz von abgekühlter HCl zu einer auf —5° abgekühlten, alk. Lsg. des Tetrajodphenolphtaleïns bildet sich ein gelblichbrauner Nd., die *Tetrajodphenolphtaleïncarbinolcarbonsäure* (Formel II.), ll. in Chlf. und Ä., aus ihrer Lsg. in NaOH wird beim Fällen ohne Abkühlung das Tetrajodphenolphtaleïn erhalten. — Die *Salze des Tetrajodphenolphtaleïns* sind amorphe Prodd., das Na- u. K-Salz blau gefärbt, Li-Salz blaugrün, welche Farbe vom Wassergehalt herrührt. — Die Erdalkalisalze des als zweibasische Säure fungierenden Tetrajodphenolphtaleïns stellen graublaue, in W. swl. Pulver, die Zn-Fe-Mn-Pb-Hg-Salze etc. sind mehr oder weniger braun gefärbt.

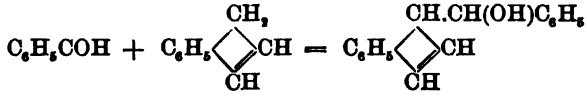
II. Jodierung in ammoniakalischer Lösung. Da das NH_4-Salz des Tetrajodphenolphtaleïns sehr unbeständig ist, so scheidet sich bei dieser Methode, die der vorigen ähnlich verläuft, ein Teil des Tetrajodphenolphtaleïns aus, Ausscheidung durch Zusatz von S. vollständig. — III. Jodierung in Barytwasser. Es scheidet

sich blaugraues Ba-Salz aus, wenn Jod zu der Lsg. von Phenolphtaleïn in Barytwasser zugesetzt wird.

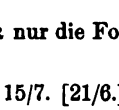
IV. Jodierung in alkoholischer Lösung. Beim Kochen von 5 g Phenolphtaleïn, 15 g Jod, 40 g Quecksilberoxyd und 100 ccm A. scheidet sich bei dem Abkühlen auf dem Quecksilberoxyd ein mit blauer Farbe in NaOH l. Nd. aus. Mit Säuren gefällt und mit KJ und Eg. zur Entfernung der Hg-Salze digeriert, wurde Tetrajodphenolphtaleïn erhalten.

V. Jodierung in Boraxlösung. Bei Zusatz von Borax oder phosphorsauren und pyrophosphorsauren Salzen zu der Jodierungsfl. entsteht sehr feinkörniges Tetrajodphenolphtaleïn, welches bei Zusatz von HCl sich zusammenballt. Das erwartete Na-Salz entstand nicht. Das als stärkere S. fungierende Phenolphtaleïn macht Borsäure aus dem Borax frei, durch die entstehende HJ bilden sich reichliche Mengen von Borsäure, in deren Ggw. das Na-Salz nicht beständig ist. — Die Jodierung im elektrischen Strom gleicht der in alk. Lsg. — Vf. teilt noch einiges über die bisherigen Untersuchungen des Tetrajodphenolphtaleïns bezüglich seiner antiseptischen Wirkungen mit. Aus denselben läfst sich der Schlufs ziehen, dafs die antiseptische Wirkung desselben dem ganzen Molekül nicht einer Jodabspaltung zukommt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1603—11. 15/7. [20/6.] Aachen. Techn. Hochsch.) Hesse.

W. Marckwald, *Über das Inden und die Konstitution der Ringsynthese.* Den schwach basischen Charakter des Indols und Pyrrols, sowie anderer ähnlich konstituierter Verbb. erklärt Vf. aus dem acidifizierenden Einflusse der beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffatompaare, welche mit der Imidgruppe verbunden sind, während Bamberger in den fünfgliederigen Ringsystemen sechs zentrische Bindungen annimmt, um den stark basischen Charakter der Hydrierungsprodd. des Pyrrols im Gegensatz zum Pyrrol selbst, sowie dem Indol zu erklären. Wie Vf. zeigt, ist, wie im Indol die Imidgruppe, so in dem analog konstituierten Inden die Methylgruppe „acidifiziert". Inden kondensiert sich nämlich bei Ggw. von Natriumäthylat in der Kälte leicht mit Benzaldehyd zu Oxybenzylinden, F. 135°:



Das Hydrinden dagegen ist zu dieser Kondensation nicht fähig, wie zu erwarten war. Methylinden kondensiert sich gleichfalls mit Benzaldehyd zu einem Öl, welches nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Ebenso scheint Inden mit Amylnitrit und Natriumalkohol eine Isonitrosoverb. zu geben. Diese Beobachtungen berechtigen noch mehr wie die Analogie im Verhalten von Inden u. Cumaron, welche von Dennstedt u. Ahrens neuerdings bestätigt wurde, zu der Forderung, dafs das Inden mit den übrigen einen fünfgliederigen Ring enthaltenden Verbb. analog zu formulieren ist. Gegen die von Dennstedt u. Ahrens vorgeschlagene Formulierung des Indens spricht vor allem das vollständig analoge Verhalten des Methylindens,



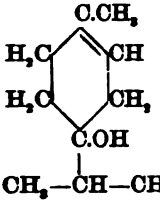
welchem nach den Unterss. von Roser nur die Formel C_6H_4 zukommen kann.

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1501—5. 15/7. [21/6.] Berlin. II. Univ.-Lab.) Meyer.

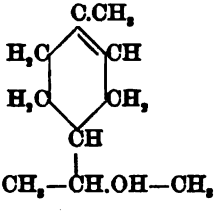
O. Wallach, *Zur Konstitutionsbestimmung des Terpineols.* Bei dem früher angegebenen Übergang von Terpineol in Carvon (**94**. II. 586) sind Atomverschiebungen nicht ganz ausgeschlossen. Vf. hat gemeinsam mit **Arny** einen direkteren Übergang gefunden. Das *Terpineolnitrosochlorid*, $C_{10}H_{17}OH.NOCl$, bildet durch Abspaltung von W. ein *Oxyoxim*, $C_{10}H_{15}OH.NOH$, F. 134°, welches durch Kochen mit verd. SS.

weiter W. abspaltet und in ein Gemenge von Carvakrol u. Carvon übergeht. Hierdurch ist erwiesen, daſs im Carvon und Terpineol dieselbe Gruppierung der C-Atome vorhanden ist, die Äthylenbindung des **festen** Terpineols muſs Δ_1 sein u. an demselben C-Atom stehen, an welches im Carvon das O-Atom gebunden ist. Ferner müssen Terpineolnitrosochlorid und Limonennitrosochlorid ganz analog gebaut sein. Für die OH-Gruppe des Terpineols hat man bisher die Stellung 4 angenommen. Der Übergang von Terpineol in Terpenylsäure lieſs sich besser erklären, wenn die OH-Gruppe in der Seitenkette stände. Es käme dann für das Terpineol als tertiären Alkohol nur Formel I. oder II. in Betracht. Zur Feststellung hat Vf. gemeinsam

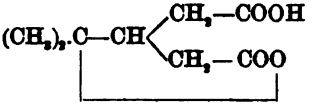
I.



II.



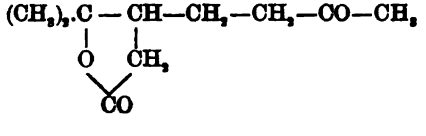
III.



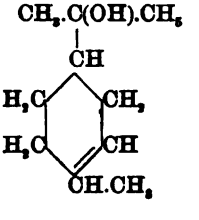
mit **Kerr** die Konstitution des zweiten Oxydationsprod. des Terpineols, $C_{10}H_{16}O_3$, zu ermitteln gesucht. Es wurde gefunden, daſs diese Verb. ein Ketolakton ist, denn es giebt ein Oxim, F. 76—77°, und ein Semicarbazon, F. 200°, OH-Gruppen waren nicht vorhanden, dagegen bildete sich beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lsg. ein chlorhaltiger Ester. Da die Verb. $C_{10}H_{16}O_3$ durch Oxydation mit $KMnO_4$ in Terpenylsäure und Essigs. übergeht, dieselbe Spaltung durch Einw. von Br in alk. Lsg. unter Bildung von $CHBr_3$ oder CBr_4 und Terpenyls. vor sich geht, so kommt man unter Berücksichtigung der früher (LIEBIG's Ann. **259**. 322) wahrscheinlich gemachten Formel III. für die Terpenyls. zu der Annahme der Formel II. für das feste Terpineol. Mit der Richtigkeit dieser Formel würde sich die Unrichtigkeit mancher Ortsbestimmungen in der Terpenreihe ergeben, besonders die von BAEYER entwickelten Anschauungen über die cis-trans-Isomerie der Terpinderivate (**94**. I. 152). Vf. hält jedoch die Stellung 4 der OH-Gruppe des Terpineols nicht definitiv widerlegt und versucht, eine Erklärung obiger Thatsachen mittels der alten Terpineolformel zu geben. Da Terpineol sich leicht in Pinol umwandeln läſst (**93**. II. 1056), so wird die begonnene eingehendere Unters. des letzteren auch zur Aufklärung der Konstitution des Terpineols beitragen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1773—77. 29/7. 15/7. Göttingen. Univ.-Lab.) HESSE.

Ferd. Tiemann und **F. W. Semmler**, *Über ein Methoäthylheptanonolid.* Beim Abbau des Pinens (S. 119) wurde ein Oxydationsprod. erhalten, welches von Nebenprodd. des Pinens herrührt, und zwar ein Ketolakton, $C_{10}H_{16}O_3$, F. 63—64°. Oxim, F. 80—81°. Das Lakton reduziert Ag-Lsg., bildet beim Kochen mit Silberoxyd und W. nicht eine S. $C_{10}H_{16}O_4$. Bei Einw. von Br und NaOH entsteht zunächst eine Laktons. $C_9H_{14}O_3$, welche bei Einw. von Alkali in die Oxys. $C_9H_{16}O_5$ übergeht.

I.

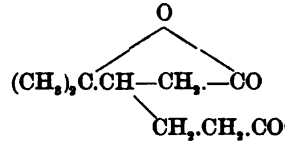


II.



Bei eingehenderer Oxydation mit $KMnO_4$ bildet sich Terpenyls., $C_8H_{12}O_4$. Die schliefsen aus ihren Verss., dafs die vorliegende Verb. vom F. 63—64° das M keton einer homologen Terpenyls. ist, und dafs derselben die Formel I. zuk Diese Verb. ist identisch mit dem von WALLACH durch Oxydation des Terpi erhaltenen Prod. $C_{10}H_{16}O_3$ (s. vorst. Ref.). Falls die Formel I. für das Olid ri ist, mufs für das feste Terpineol Formel II. angenommen werden. (Ber. Dtsch. Ges. **28**. 1778—81. 29/7. [Juli.] Berlin u. Greifswald.) H

Ferd. Tiemann u. **R. Schmidt**, *Über die Oxydation von Terpin, Terpinh und Terpineol.* Festes Terpineol läfst sich durch Schütteln der Mischung d mit etwas Bzl. mit 100 Tln. 5%iger H_2SO_4 (5 Tage) quantitativ in Terpinh zurückverwandeln. Bei der länger dauernder (8—10 Tage) Umwandlung des flü Terpineols in Terpinhydrat bilden sich Spuren von Cineol. Es gelang nicht, aus flüssigen Terpineol krystallisiertes zu isolieren. — *Oxydation von Terpin und Te hydrat.* Terpin bildet mit Chroms. in Eg. beim Erwärmen auf 50° eine orang Verb., unl. in W., A. und Ä., welche beim Verseifen mit NaOH in Terpinhydr Chroms. zerlegt wird. Beim Erhitzen auf 150° verpufft die Verb. — Bei der O dation mit h. $KMnO_4$-Lsg. wird ein Teil des Terpinhydrats zu Essigs. u. Oxals. diert, Rest unverändert. Terpenyls. entsteht nicht. Vff. schliefsen daraus, *Terpinhydrat* eine aliphatische Verb. ist. Beim Übergang in Terpin tritt schliefsung, umgekehrt Ringöffnung ein. — *Oxydation des festen Terpineols Kaliumpermanganat.* Bei stärkerer Oxydation bildet sich direkt Terpenyls., Chroms. und Eg. entsteht hauptsächlich Methoäthylheptanonolid (vorst. Ref.), da der Aboxydation des Terpineols zunächst gebildete Trioxyhexahydrocymol geh weiterer Oxydation mit Chroms. und Eg. in Methoäthylheptanonolid und da Terpenyls. über. Daneben tritt Aceton auf. Das Methoäthylheptanonolid bildet KOH das Salz der zugehörigen S. $CH_3.C(OH)(CH<^{CH_2COOK}_{CH_2CH_2COCH_3}).CH_3$, aus welchem H_2SO_4 eine schnell in das Olid sich verwandelnde ölige S. gefällt wird. Bei Einw. von unterbromigsaurem Na auf Methoäthylheptanonolid wurde eine mit penylsäure verunreinigte *Homoterpenylsäure:*



erhalten. — *Oxydation des flüssigen Terpineols.* Das bei der Oxydation entsteh Trioxyhexahydrocymol ist zunächst flüssig, K_{20}. 180—190°, wird aber fest, wenn Öl mehrere Stunden mit Ä. am Rückflufskühler erwärmt wird. Die nicht a nommenen Krystalle, F. 122°, sind mit dem aus dem festen Terpineol dargestell Trioxyhexahydrocymol, $C_{10}H_{20}O_3$, identisch. — Diese Verss. zeigen, dafs das flüs Terpineol zum gröfsten Teil aus einer Verb. von derselben chemischen Struktur die des festen Terpineols besteht. Beide Terpineole bilden mit $KMnO_4$ direkt T penylsäure. Diese Thatsachen finden ihre Erklärung, wenn man für das feste T pineol und den Hauptbestandteil des flüssigen Terpineols die Formel II. (v Referat) annimmt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1781—84. 29/7. [18/7.] Berlin u Holzminden.) H

Iwan Kondakow, *Über einige Derivate des Menthols, sowie des Menthens.* D zu den folgenden Verss. benutzte Menthen wurde nach WALLACH's Verf. der D von Camphen aus Bornylchlorid gewonnen. PCl_5 wurde mit PAe. überschichtet u

eine konz. (1 : 1) Lsg. von Menthol in PAe. zugesetzt. Das entstandene Menthylchlorid zeigte K_{12}. 87,5—90°, D^0. 0,956, D^{23}. 0,941. Das durch Zers. mit Anilin erhaltene Menthen wurde von seinem geringen Cl-Gehalt durch Destillation über Na befreit. Das *Menthomenthen* sd. bei 167,5—168,5°. Durch Erhitzen mit konz. HCl im Rohr auf 200—210° entstand das vorherige Menthylchlorid, woraus folgt, daſs ARTH's Behauptung von der Identität des Menthylchlorids mit dem Hydrochlorid des Menthens richtig ist. — Durch Einw. von HBr (bei 0° gesättigt) (in gleicher Weise vorgenommen, wie bei HCl) entstand ein Bromid K_{12}. 100—103°, D^0. 1,174, D^{23}. 1,155. Das durch Einw. von HBr auf Menthol erhaltene Bromid hatte auch K_{12}. 100—103°, D^0. 1,176, D^{23}. 1,158. Ebenso erwiesen sich die durch Einw. von PBr_3 auf Menthol (in PAe. gel.), als auch das nach BAYER aus Menthen mit Eisessigbromwasserstoff dargestellte Bromid mit den beiden vorigen identisch. — Vf. enthält sich einer endgültigen Erklärung dieser auffallenden, mit BAYER's Resultaten unvereinbaren Ergebnisse. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1618—21. 29/7. [27/6.] Dorpat. Pharm. Inst.) HESSE.

A. Béhal, *Oxydation der inaktiven Campholensäure.* 2 l HNO_3 (D. 1,27) werden mit 25 g Campholens. erhitzt u. allmählich im ganzen 150 g Campholens. zugesetzt, nachdem die erste heftige Rk. vollendet ist. Dann wird 72 Stdn. bis zur vollständigen Entfärbung zum Sd. erhitzt, nach dem Abkühlen mit Soda neutralisiert, auf ein kleines Volum eingedampft, das ausgeschiedene $NaNO_3$ abgesaugt, die Lsg. mit HNO_3 übersättigt, mit Ä. extrahiert und der ätherische Extrakt abgedampft. Der Verdampfungsrückstand krystallisiert bis zum anderen Tage. Die Oxydationsprodd. von 750 g S. wurden vereinigt (450 g) und die alkoh. Lsg. derselben mit HCl in der Kälte gesättigt (BREDT). Dadurch wurde Isobutters. vollständig esterifiziert, die zweibasischen SS. teils in neutrale, teils in saure Ester verwandelt, die dreibasische S. nicht esterifiziert. Zur Trennung derselben wurde die alkoh. Lsg. mit W. behandelt u. dadurch eine Esterschicht (450 g) abgeschieden, aus welcher mit Sodalsg. der saure Ester ausgeschüttelt wurde. Aus der wss. Lsg. wurde durch Extrahieren mit Ä. *Hydroxycamphoronsäure* gewonnen. — Durch fraktionierte Destillation der Ester und Verseifen der einzelnen Fraktionen wurde eine S., $C_7H_{12}O_4$, F. 83,5°, sll. in W., Bzl. und Ä. gewonnen. — Ca-Salz, $C_7H_{10}O_4Ca + 3H_2O$, krystallisiert im regulären System. — Durch Erhitzen der S. entsteht ihr Anhydrid, F. 38,5°, K. 270°. Das Anhydrid bildet in Bzl. gel. mit Anilin das Phenylamid $C_6H_{11}O_2CONHC_6H_5$, krystallisiert aus A. in schönen Krystallen, F. 146°, geht bei der Destillation durch Verlust von H_2O in das Phenylimid, $C_5H_{10}<\overset{CO}{CO}>N.C_6H_5$, F. 121,5°, über. Diese Rkk. unterscheiden die S. von den bekannten Isomeren. Vf. hält dieselbe für ein Glutarsäurederivat.

Aus den niedriger sd. Anteilen der Ester wurde eine S., $C_6H_{10}O_4$, F. 144°, K. 230°, sll. in W., isoliert. — Anhydrid K. 220°, Anilid F. 185°. — Phenylimid F. 86°. — Die dreibasische S. ist die Hydroxycamphorons., $C_9H_{14}O_6$, F. 167—168°, swl. in Bzl. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 213—16. [22/7.*].) HESSE.

Armand Herzfelder, *Reaktion von Schwefel mit α-Nitronaphtalin.* (J. Chem. Soc. London **67**. 640—44. — C. **95**. II. 365.) HESSE.

Frederick D. Chattaway, *β-β-Dinaphtyl und dessen Chinone.* (J. Chem. Soc. London **67**. 653—64. — C. **95**. II. 365.) HESSE.

O. Wallach und **F. Neumann**, *Über einige Verbindungen der Carvakrol- und Thymolreihe.* Nach früheren Verss. (**94**. II. 472) wird Carvoxim durch konz. H_2SO_4 in Amidothymol, durch Alkalien in Carvakrylamin verwandelt. Vff. haben zur Charakterisierung dieser beiden Prodd. eine Reihe von Derivaten dargestellt. Das Carvakrylamin bildet sich auch durch Erhitzen von Isocarvoxim mit Kali auf 230

bis 240°, welches seinerseits aus dem bei 116° schm. Hydrobromcarvoxim durch spaltung von HBr gewonnen wurde. — *Amidocarvakrol* wurde bei der Reduktion Nitrosocarvakrol mit Sn und HCl, Zerlegen des Sn-Doppelsalzes mit H_2S und engen der Chlorhydratlsg. in dicken Prismen, F. 214—215°, gewonnen. Die Base wurde durch vorsichtige Neutralisation der Lsg. des Chlorhydrats mit erhalten, leicht oxydierbar, mufs daher schnell umkrystallisiert werden, aus Me alkohol in farblosen Krystallen, F. 134°. Das entsprechende, durch Oxydation gestellte Thymochinon zeigte F. 45—46°. — *Amidothymol*, durch Reduktion Nitrosothymols (F. 162—164°) als Chlorhydrat, F. 235—240°, gewonnen. Die Base krystallisiert aus Methylalkohol in weifsen Blättchen, F. 173°. Folgende V der beiden Basen wurden dargestellt:

	Carvakrol. F.	Thymol. F.
Nitroso—$C_{10}H_{12}<\begin{matrix}OH\\NO\end{matrix}\}$	153°	162—16
Amido—$C_{10}H_{12}<\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}\}$	134°	173—17
Amidochlorhydrat	214—215°	255°
Triacetylamido—$C_{10}H_{12}<\begin{matrix}O.C_2H_3O\\N(C_2H_3O)_2\end{matrix}\}$	75—76°	91°
Monoacetylamido—$C_{10}H_{12}<\begin{matrix}OH\\NH.C_2H_3O\end{matrix}\}$	176—177°	174—17
Monoacetylamidoäther—$C_{10}H_{12}<\begin{matrix}OCH_3\\NH.C_2H_3O\end{matrix}\}$ . .	140°	139°
Monoacetylamidochlorhydrat	229°	250°

In der Hoffnung, zu den aus dem Thujonbromid erhaltenen Bromprodd. (S. zu gelangen, wurden einige Br-Verbb. des Carvakrols dargestellt. Die Hoffn wurde nicht erfüllt, aber ein kryst. *Monobromcarvakrol* erhalten. Durch Zusatz 21 g Br zu einer auf 15—20° gehaltenen Lsg. von 20 g Carvakrol in 20 g Eg., F mit Eiswasser, Aufnahme des Öles in Ä. und fraktionierte Destillation der trocke ätherischen Lsg. im Vakuum. K. der Hauptmenge 162—163° bei 12 mm. Aus di Fraktion scheiden sich Krystalle aus, welche durch Umkrystallisieren aus *Lg.* reinigt wurden, F. 46°. — Acetylverb. und Methyläther, K_{15}. 147—150°, des Br carvakrols konnten nicht zur Krystallisation gebracht werden. (Ber. Dtsch. ch Ges. **28**. 1660—65. 29/7. [15/7.] Göttingen. Univ.-Labor.) Hess

M. Scholtz, *Überführung aliphatischer Oxime in Pyridinderivate.* Analog Überführung von Pentamethylendiamin in Piperidin gelangt man vom Oxim Cyanamylenacetons zu Derivaten des Pyridins. *Cynamylenacetoxim*, $C_6H_5.CH{=}C(CH{=}CH.C(=NOH).CH_3$, kleine, schwach gelbe Nadeln, F. 153°, ll. in h. A., wu durch Erwärmen mit Acetanhydrid nur acetyliert zu $C_{12}H_{12}NO.C_2H_3O$, seidenglä Blättchen, F. 83°. Wurden dagegen die Dämpfe des Oxims durch ein stark erhitz Verbrennungsrohr geleitet, so wurde unter Abspaltung von W. *α-Phenyl-α-meth pyridin*, $C_{12}H_{11}N$, gebildet, K. 280—281°, ist mit Wasserdämpfen flüchtig. $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2PtCl_4 + H_2O$, rote Nadeln, swl. in k. W., F. 200° unter Zers. $C_{12}H_{11}N.HAuCl_3$, grofse, goldgelbe Nadeln, swl. in k. W., F. 150—151°. Hg-Salz, seidenglä verfilzte Nadeln, ll. in h. W.; Pikrat, $C_{12}H_{11}N.C_6H_3N_3O_7$, gelbe Nadeln, F. 15 Bei Oxydation mit $KMnO_4$ wurde die Base zerstört; Oxydation mit CrO_3 erg Dipicolinsäure; Oxydation mit einer nur zur Verbrennung des CH_3 hinreichend

$KMnO_4$-Menge führte zu einer *α-Phenylpyridinmonocarbonsäure*, $C_6H_5.C_5H_3N.CO_2H$, grofse, seidenglänzende Nadeln, F. 109°, schm. unter sd. W., l. in h. W., ll. in A. und HCl. $C_6H_5.C_5H_3N.CO_2Ag$, sternförmig gruppierte Nadeln, l. in viel h. Wasser. *α*-Stellung der Carboxylgruppe folgt aus der Rotfärbung in wss. Lsg. mit $FeSO_4$ u. der Bildung von *α*-Phenylpyridin, charakterisiert durch das Pikrat, F. 172°, beim Erhitzen der S. auf 190—200°.

Reduktion des Phenylmethylpyridins mit Na und A. giebt glatt *α*-Phenyl-*α'*-methylpiperidin, $C_6H_5.C_6H_9N.CH_3$, farblos, K. 257—259°. Salzsaures Salz, weifse Nadeln, Goldsalz, goldglänzende Blättchen, F. 97°, swl. in k. W. Die Base giebt mit $PtCl_4$ u. A. keinen Nd., Pikrinsäure verursacht eine ölige Ausscheidung; Nitroso- und Benzoylverb. sind gleichfalls ölig.

α-α'-Diphenylpyridin, $(C_6H_5)_2.C_5H_3N$, lange, schneeweifse Nadeln, F. 81°, K. 396 bis 398°. $[(C_6H_5)_2.C_5H_3N.HCl].PtCl_4 + 2H_2O$, lange, orangefarbige Nadeln, swl. in k. W., F. 195°. Goldsalz, grofse, gelbe Nadeln, swl. in k. W., F. 204°. Pikrat, dunkelgelbe Nadeln, swl. in k. W., F. 169°. Jodmethylat, grofse, fast farblose, prismatische Krystalle, F. 194°. Die Verb. wurde erhalten durch trockene Destillation des Oxims des Cinnamylenacetophenons im Verbrennungsrohr. Das *Oxim des Cinnamylenacetophenons*, $C_{17}H_{14}:NOH$, farblose, verfilzte Nadeln, F. 131°, ll. in h. A., nicht flüchtig, wurde dargestellt aus *Cinnamylenacetophenon*, $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO.C_6H_5$, lange, goldgelbe Nadeln, F. 102—103°, und diese letztere Verb. durch Kondensation von Zimmtaldehyd und Acetophenon in alkoh. NaOH-Lsg. gewonnen.

α-α'-Diphenylpiperidin, $(C_6H_5)_2.C_5H_9N$, eine in der Kälte dickflüssige Base, K. 367—368°; Hydrochlorid, ll. in A., F. 298°; $AuCl_3$ und $PtCl_4$ geben keine Ndd., beim Eindunsten der alkoh. Lsg. der Base mit diesen tritt Zers. ein; Pikrat, F. 198°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1726—33. 29/7. [17/7.] Chem. Inst. der Univ. Breslau.)

SCHMITZ-DUMONT.

Nicolai Kromer, *Vergleichende Untersuchungen einiger Convolvulaceenharze.* (Forts. von S. 228.) Durch Digerieren von *Jalapin* mit so viel $Ba(OH)_2$, als eben zur Lsg. erforderlich war, wurde ein Salz mit 15,69% Ba erhalten; das bei gewöhnlicher Temperatur dargestellte Ba-Salz des *Scammonins* enthält ebensoviel Ba. Das Jalapin, bezw. Scammonin wurden, wie früher das Convolvulin (**94**. I. 634), behufs Spaltung k. mit $Ba(OH)_2$ zerlegt, die Hauptmenge Ba durch H_2SO_4 entfernt u. die flüchtigen SS. durch längeres Destillieren mit H_2O-Dämpfen abgetrieben. Die nach Fällung der letzten Anteile Ba mit H_2SO_4 erhaltene gelbe Fl. (die überschüssige H_2SO_4 wurde an Pb gebunden und dessen Überschufs mit H_2S entfernt etc.) wurde darauf zur Sirupkonsistenz im Vakuum eingedampft. Dieser, die rohe Jalapins., bezw. Scammonins. enthaltende, mit etwas A. gemischte Sirup gab, in H_2O-freien Ä. gegossen, einen Nd. der entsprechenden SS., welcher durch wiederholtes Waschen u. Fällen mit Ä. weifs und pulverig wurde. Aus dem Waschäther gewann man bei langsamer Verdunstung einen nicht krystallisierenden, in W. mit stark saurer Rk. l. Sirup. — Unters. der in Ä. unl. Jalapinsäure, bezw. Scammoninsäure. Beide SS. verhalten sich gleich, sind in Ä. und PAe. unl., in h. absoluten A. l. und reduzieren FEHLING'sche Lsg. nicht. F. 208° unter vorherigem Zusammensintern bei 155—165°. Die saure Rk. ist gering, u. werden kohlensaure Salze nur spärlich zers. $[\alpha]_D$ der bei 80° getrockneten SS. —29,6 bis 28,95°. Die durch Neutralisieren der SS. erhaltene Ba-Verb. reagiert alk., wird durch CO_2 zerlegt und ist in W. klar l. Elementaranalyse u. Ba-Bestimmung lassen, wenn Jalapins. u. Scammonins. wahre SS. sind, auf Formel $(C_{46}H_{77}O_{27})_2Ba$ schliefsen. Das Verhalten gegen Phenolphtaleïn u. Lackmus spricht jedoch für phenolartige Natur dieser Körper. — Unters. der in Ä. l. nicht flüchtigen S., welche sowohl aus Scammonin wie aus Jalapin durch Einw. von $Ba(OH)_2$ entsteht. Auch hier verhalten beide Glykoside sich

gleich. Die sirupöse S. giebt ein mit W. krystallisierendes Ba-Salz, $C_{10}H_{18}BaO_6$, bei 100° getrocknet, was einer *Tetroxydekylsäure* entsprechen würde. Dargestellt wurden ferner: Cu-Zn-Salz, Na- und Ag-Salz (lange Nadeln). — Unters. der mit H_2O-Dämpfen flüchtigen Prodd., die aus Scammonin wie Jalapin durch $Ba(OH)_2$ erhalten werden. Auch in diesem Falle zeigten Jalapin u. Scammonin Übereinstimmung. Die erhaltenen, teils flüssigen, teils krystallinisch flüchtigen SS. wurden zusammen in die K-Salze übergeführt und durch verd. H_2SO_4 wieder abgeschieden. Das erhaltene Öl, K. 173—185°, liefs sich durch wiederholtes Fraktionieren u. Ausfrieren in zwei SS. zerlegen, die flüssige *Methyläthylessigsäure*, K. 176—178,5° (748 mm), D^{20}. 0,9395, und die *Tiglinsäure*, F. 64—64,5°, feine Nadeln. Von beiden SS. wurden zur Charakterisierung Salze dargestellt und analysiert. Daneben wurden minimale Menge einer dritten, Ag-, Au-, Hg-Salze reduzierenden S. (Ameisensäure?) gefunden. (Forts. folgt.) (Z. Österr. Apoth.-V. **49**. 437—43; 455—59. 1/7. 10/7. Dorpat. Univ.) v. SODEN.

F. Zeiser, *Über einige schwefel-, selen- und tellurhaltige Ditolylverbindungen.* KRAFFT u. LYONS haben gezeigt, dafs man in Quecksilberalkylen das Metall leicht durch S, Se oder Te ersetzen kann (**94**. II. 369). Mit Hilfe dieser Rk. wurden folgende Ditolylverbb. neu dargestellt:

Di-o-tolyltellurid, $(o\text{-}CH_3.C_6H_4)_2Te$, wird erhalten durch zwölfstündiges Erhitzen von Quecksilberdiorthotolyl, F. 107°, mit Tellur im Rohr auf 225—235° ($ZnCO_3$-Atm.). Kleine, rektanguläre Tafeln aus A., F. 37—38°; K_{16}. 202,5°.

Di-o-tolyltelluridbromid, $(o\text{-}CH_3.C_6H_4)_2TeBr_2$), hellgelbe Prismen, F. 182°. *Di-p-tolyltellurid*, $(p\text{-}CH_3.C_6H_4)_2Te$. Quecksilberdiparatolyl, F. 238°, setzt sich unter denselben Bedingungen leicht mit Tellur um. Kleine, flache Prismen, F. 63—64°; K_{16}. 210°. *Di-p-tolyltelluridbromid*, $(p\text{-}CH_3.C_6H_4)_2TeBr_2$, hellgelbe, rhombische Tafeln, F. 201°.

Di-o-tolylselenid, $(oCH_3.C_6H_4)_2Se$. Man wendet Selen im geringen Überschufs an u. erhitzt zwölf Stunden auf 220°, dann einige Zeit auf 235—240°. Kleine, rechteckige Tafeln, F. 61—62°; K_{16}. 186°. Das Bromid ist sehr zers. und noch nicht ganz rein erhalten worden.

Beim Eintragen des Di-o-tolylselenids in Salpeters. (1,4) bildet sich das Nitrat des Di-o-tolylselenids, aus dessen Lg. HCl das *Di-o-tolylselenidchlorid*, $(o\text{-}CH_3.C_6H_4)_2SeCl_2$, F. 152—153°, ausfällt. Aus letzterem wird mit Natronlauge das *Di-o-tolylselenoxyd*, $(o\text{-}CH_3.C_6H_4)_2SeO$, frei gemacht. Glasglänzende Blättchen, F. 116°. Löst sich in W. zl. und wird durch HCl als Chlorid gefällt. — *Di-p-tolylselenid*, $(p\text{-}CH_3.C_6H_4)_2Se$. Säulenförmige, farblose Krystalle, F. 69—69,5°; K_{16}. 196—196,5°. *Di-p-tolylselenidbromid*, $(p\text{-}CH_3.C_6H_4)_2SeBr_2$. Gelbrote, lange Prismen, F. 162°. — *Di-p-tolylselenidchlorid*, $(p\text{-}CH_3.C_6H_4)_2SeCl_2$, F. 177—178°, wie die o-Verb. dargestellt, giebt mit Natronlauge das *Di-p-tolylselenoxyd*, $p\text{-}CH_3.C_6H_4)_2SeO$, feine Nadeln, F. 90°, zeigt, wie die o-Verb., das Verhalten einer mäfsig starken Base.

Di-o-tolylsulfid, $(o\text{-}CH_3.C_6H_4)_2S$. Auch Schwefel wirkt auf die Quecksilberverb. beim Erhitzen auf 230—250° in CO_2-Atmosphäre ein. Das Sulfid bildet durchsichtige, rechtwinklige Tafeln, F. 64°; K_{16}. 175°.

Zum Vergleich der Schmelz- u. Siedepunkte der Sulfide, Selenide und Telluride fügt Vf. folgende Tabelle an:

	Schmelzpunkte		Siedep. unter 16 mm	
	Di-o-tolyl	Di-p-tolyl	Di-o-tolyl	Di-p-tolyl
Sulfid	64°	57°	175°	186°
Selenid	62°	69°	186°	196,5°
Tellurid	38°	64°	202°	210°

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1670—75. 29/7. [9/7.] Heidelberg. Labor. des Professors F. KRAFFT.) MEYER.

Peter Klason, *Über Platindiammoniakdipyridinverbindungen.* Nach JÖRGENSEN entsteht beim Behandeln von Ammoniakplatochloraminchlorür, $NH_2PtClNH_2Cl$, mit Pyridin und von Pyridinplatochlorpyridinchlorür mit Ammoniak eine und dieselbe gemischte Ammoniakpyridinverb. Diese giebt beim Kochen mit SS. Ammoniakpyridinplatinchlorür, $NH_3C_5H_5NPtCl_2$. Behandelt man in derselben Weise Ammoniakplatinchlorür mit Pyridin und Pyridinplatinchlorür mit Ammoniak, so entsteht wider Erwarten eine und dieselbe gemischte Ammoniakpyridinverb., welche isomer mit der oben erwähnten ist u. durch Kochen mit SS. sowohl in Ammoniakplatinchlorür wie in Pyridinplatinchlorür übergeht.

Zur Erklärung dieser Verhältnisse behilft sich JÖRGENSEN mit einer Nothypothese, während WERNER stereochemische Isomerie annimmt. Wie Vf. zeigt, finden bei den genannten Rkk., falls man sie bei höherer Temperatur ausführt, Umlagerungen statt. Läfst man dagegen Pyridin auf Ammoniakplatinchlorür bei etwa 5° mehrere Tage unter Schütteln einwirken, so krystallisiert aus der im Vakuum konz. Lsg. auf Zusatz von A. Ammoniakplatinpyridinchlorür, $(NH_3)_2Pt(C_5H_5NCl)_2 + H_2O$, aus. Dieselbe ist nicht identisch mit der von JÖRGENSEN dargestellten Verb., sondern viel leichter l. in W. Läfst man genau in derselben Weise Ammoniak auf Pyridinplatinchlorür wirken, so erhält man das von JÖRGENSEN aus beiden Verbb. dargestellte Pyridinplatinaminchlorür, $(C_5H_5N)_2Pt(NH_3Cl)_2 + H_2O$. Bei 100° geht das Ammoniakplatinpyridinchlorür leicht und vollständig in das Isomere über. Die umgekehrte Umlagerung erfolgt dagegen nur bei Anwesenheit von HCl in der Wärme (JÖRGENSEN). Die beiden Rkk. geben also zwei verschiedene u. jede für sich wohlcharakterisierte Verbb. Da nun WERNER seine Auffassung von der geometrischen Isomerie der Platodipyridindiammoniakchlorüre auf eine Umlagerungsreaktion stützt, so verliert diese Auffassung an Sicherheit. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1489—92. 15/7. [15/6.] Stockholm. Techn. Hochsch.) MEYER.

Medizinische Chemie.

F. Hirschfeld, *Beobachtungen über die Acetonurie und das Coma diabeticum.* Bei jedem Gesunden tritt bei Ausschluſs der Kohlehydrate aus der Nahrung eine vermehrte Acetonausscheidung im Urin auf, welche bis zum siebenten oder achten Tage ansteigt, dann aber bis auf geringe Schwankungen annähernd auf gleicher Höhe bleibt. Die Menge des täglich ausgeschiedenen Acetons beträgt 200—700 mg. Dabei findet meist ein Verlust von Eiweifs aus dem Körperbestande statt, welcher nach der Hinzufügung von Kohlehydraten zur Kost wieder sinkt. Bei hoher Acetonausscheidung, d. h. wenn im Liter Harn ca. 0,3 g Aceton, bezw. so viel Acetessigs. ist, daſs dieselbe bei der Destillation diese Menge Aceton liefert, tritt auch die GERHARDT'sche Eisenchloridrk. (Burgunderfärbung) auf. Bei reichlicher Eiweifsnahrung wird die Acetonurie geringer, als bei mäfsiger Eiweifsnahrung. Ob der Stoffbedarf durch reichliche Fettzufuhr gedeckt wird oder nicht, ist ohne jeden Einfluſs auf die Menge des im Harn entleerten Acetons. Die Ausscheidung des letzteren ist also nicht davon abhängig, daſs Körpereiweifs zersetzt wird. Beim Hunger wird daher annähernd ebensoviel Aceton ausgeschieden werden, als wenn der Stoffbedarf durch mäfsige Mengen von Eiweifs und reichliche Fettzufuhr gedeckt wird.

Unter sonst gleichen Verhältnissen verlief die Acetonurie bei den einzelnen Versuchspersonen oft sehr verschieden. Es trifft dies weniger wohl für die unter physiologischen Verhältnissen beobachtete geringe Acetonurie zu, als für die Steigerung der Acetonausscheidung, welche bei allen Personen nach Ausschluſs der Kohlehydrate

aus der Kost zur Beobachtung kommt. Eine Erklärung hierfür kann noch nicht gegeben werden. Nach den vorliegenden Unterss. scheinen unter sonst gleichen Verhältnissen ältere Personen mehr Aceton in ihrem Urin zu entleeren, als jüngere kräftigere.

Ist die Acetonausscheidung nach dem Fortfall der Kohlehydrate aus der Kost auch sehr beträchtlich gestiegen, so genügt täglich ein Zusatz von etwa 50—100 g Kohlehydraten, um die Acetonurie in 2—4 Tagen zum Schwinden zu bringen. Führt man diese Beschränkung nicht vollständig durch, sondern gestattet man neben den Eiweifskörpern u. Fetten noch etwa 20 g Kohlehydrate, d. h. also etwa eine Semmel von 50 g, bezw. 500 ccm Milch, so steigt die Acetonmenge im Harn auch an, jedoch nur in mäfsigem Grade; es werden dann nur etwa 100 mg in 24 Stdn. entleert. Die Steigerung beträgt also nur etwa das Vierfache von der normalen Menge, während sonst 30—40-mal soviel Aceton entleert wird. Die Beigabe von mäfsigen Mengen Kohlehydraten zur Kost wirkt also ebenso, wie sehr reichliche Eiweifsnahrung. Diese beiden Nahrungsstoffe zeigen in ihrem Verhalten zu der Acetonbildung, bezw. Acetonzersetzung beim gesunden Menschen das gleiche Verhältnis, wie als Zuckerbildner bei den schweren Formen von Diabetes. Die Verminderung der Acetonausfuhr findet schon in der zweiten bis vierten Stunde nach einer kohlehydrathaltigen Mahlzeit statt.

Von den Kohlehydraten, die sich als geeignet erwiesen, die Acetonurie zum Verschwinden zu bringen, wurde unters. der Einfluſs der Stärke (Brot), des Rohrzucker, Trauben-, Milchzucker und Mannit. Gleich wirksam war Glycerin, während A. keine Änderung der Acetonausfuhr bewirkte; ebensowenig war nach angestrengter Muskelthätigkeit eine Beeinflussung zu erkennen. Aufserdem wurden noch mehrere Arzneimittel geprüft, wie Karlsbader Salz, Natrium salicylic. und Antipyrin. Die Acetonausscheidung zeigte nach Anwendung aller dieser Mittel keine ungewöhnlichen Schwankungen. Aufser der diabetischen u. physiologischen Acetonurie soll dieselbe auch nach Magenkrankheiten, Krebsleiden und im Fieber auftreten. Hier läfst sie sich vielleicht durch Kohlehydratzusatz zur Nahrung verringern. Umgekehrt wird dieselbe gesteigert, sobald man die betreffenden Nahrungsmittel in geringerer Menge gestattet. Die Annahme von dem Bestehen einer Acetonuria febrilis gastrica oder carcinomatosa ist also nicht gerechtfertigt. Bei derartigen Krankheiten verläuft vielmehr die Acetonausscheidung wie im gesunden Zustande. Auch im Fieber war die höchste Ausscheidung nur etwa 400 mg pro Tag. Nach dem Zusatz von 90, bezw. 70 g Traubenzucker fiel die Acetonmenge rasch auf 200, bezw. 100 mg. Bei anderen Krankheiten angestellte Verss. gaben das gleiche Resultat. (Z. klin. Med. **28**. Heft 1 und 2. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

N. Zuntz und **Ernst R. W. Frank**, *Vergleichende Studien über Wundheilung mit besonderer Berücksichtigung der Jodpräparate.* Untersucht wurden Jodoform, Aristol, Europhen u. Nosophen. Letzteres zeigte erhebliche Vorzüge vor den anderen Präparaten. Unter seiner Einw. wurden die Wunden trockener, u. die Heilung trat früher ein. Die histologischen Unterss. der Wunden entsprachen den makroskopischen Ergebnissen. Mit Bac. prodigios. infizierte Wunden heilten rasch unter der Wirkung des Nosophens, ohne dafs die Bakterien abgetötet wurden, als die Kontrollwunden, welche ohne Behandlung sich zu gröfseren Geschwüren ausbildeten. Die Erfahrung am Menschen mit dem unter dem Namen *„Antinosin"*, dem Natriumsalz des Nosophens, in den Handel kommenden Präparat veranlafste Verss. damit an Hunden mit experimentell erzeugten Blasenkatarrhen, welche ebenfalls günstig verliefen. Ausführliche Mitteilungen darüber folgen. (Fortschr. Mediz. **13**. 524—25. 1/7.) PROSKAUER.

Giovanni Setti und **Ferruccio Cuoghi**, *Wirkungen der Pankreaskur bei Dia-*

betes mellitus, hergeleitet aus der Harnuntersuchung. Biochemische Untersuchungen und Betrachtungen. Vff. behandelte zwei Diabetiker mit Pankreas und untersuchen aufs sorgfälltigste deren Harn vor und nach der Behandlung. Dabei kann bei dem einen Kranken eine geringe Besserung mancher Symptome, bei dem anderen eine erheblichere Besserung konstatiert werden. (Annali Chim. Farm. **22**. 389—304. 20/7. [3/1.] Modena.) FROMM.

Clemens Woda, *Erkrankungen der Haut mit Bezug auf die Enquête des kaiserl. Gesundheitsamtes den denaturierten Spiritus betreffend.* Auf Grund seiner Unterss. und des in der Litteratur über obige Frage vorliegenden Materials schliefst Verfasser, dafs das Ekzem, gleichviel ob es in akuter oder chronischer Form auftritt, vollkommen unabhängig von der chemischen Beschaffenheit oder pharmakologischen Eigentümlichkeit der einwirkenden Substanz ist. Substanzen, welche bei einer Reihe von Personen in lokaler Einwirkung Ekzeme erzeugen, erwiesen sich für eine Reihe anderer Personen vollkommen unschädlich und wirkungslos. Dazu kommt noch, dafs die Erfahrung, wonach Personen, die unter der lokalen Einw. irgend einer Substanz von einem Ekzem befallen worden sind, nach ihrer Heilung immer wieder bei wiederholter Einw. derselben von neuem von dem Ekzem befallen werden. Aus diesen Thatsachen ergiebt sich weiter, dafs die eigentliche Ursache der Ekzeme in der Haut selber gelegen ist, u. dafs die Substanzen, welche ihr Auftreten veranlassen, eigentlich nur als Gelegenheitsursachen zu betrachten sind. In diesem Sinne kann man das Ekzem als eine konstitutionelle Krankheit betrachten, wenn man hierbei die Konstitution der Haut im allgemeinen und in ihrer Beziehung zum Gesamtorganismus im Auge hat. Die sogen. gewerblichen Ekzemerkrankungen und die durch Einw. von Arzneimitteln entstandenen zeigen in bezug auf die Form u. die Art des Auftretens keine Unterschiede, denn ob eine harzige oder sonstwie irritierende Substanz in therapeutischer Absicht angewendet wird, oder ob die Berührung mit einer solchen durch die gewerbliche Beschäftigung stattfindet, ist hinsichtlich des Ekzems gleichgültig.

Die vom Gesundheitsamt geforderte Frage, ob die gewerbliche Verwendung von mit Pyridinbasen denaturiertem Spiritus Erkrankungen hervorrufen kann oder nicht, und ob die Erkrankungen häufiger vorkommen als früher, kann schlechterdings nicht beantwortet werden, denn es existiert keine Statistik darüber, wie häufig Ekzeme bei den betreffenden Arbeitern vorgekommen sind, bevor das Denaturierungsverfahren üblich war, und wie viele Personen ohne Schädigung in demselben Gewerbe mit den gleichen Substanzen sich gewerblich beschäftigen. (Diss. Berlin. 18/12. 94.) PROSK.

C. Binz u. **N. Zuntz**, *Über Wirkungen u. Verhalten des Nosophens im Tierkörper.* Das Nosophen, auch Jodophen genannt und als Tetrajodphenolphtaleïn bekannt, enthält das Jod (61,7%) in eigenartiger Bindung mit Phenol. Es ist weniger gefährlich, als das Jodoform; die intravenöse Anwendungsweise als Natriumsalz (*Antinosin*), worin die Vff. es für schädlich befanden, kommt für den praktischen Gebrauch nicht in Betracht. Unmittelbar ins Blut eingespritztes Nosophen in der Form des gelösten Natriumsalzes wird in ziemlicher Menge in den Darmkanal ausgeschieden. In den Harn geht es nur dann reichlich über, wenn er, wie beim Kaninchen, normal, beim Hunde ausnahmsweise alk. reagiert. In einigen Verss. schien es, dafs bei Aufnahme des Nosophens in starker Gabe bei Hunden die Menge der Harnsäure bedeutend zunahm. Genauere Prüfungen dieser Beobachtungen sollen noch angestellt werden, ebenso, ob das Nosophen die Fäulnisvorgänge im Darm beeinflufst. — Das Jodoform verhindert, äufserlich aufgetragen, beim Menschen die Eiterung, die auf dem Auswandern massenhafter Leukocyten aus den Venen und Kapillaren der gereizten Partie beruht. Dasselbe verursacht das Nosophen. Wurde ein Tropfen Menschenblut mit einer 0,2%ig. Lsg. des Natriumsalzes vom Nosophen in 0,7%ig. NaCl-Lsg. versetzt, so verloren die meisten Leukocyten sofort ihre Fähigkeit, sich zu bewegen,

und blieben selbst bei einer Wärme von 36° rund und granuliert. (Fortschr. Mediz. **13**. 517—23. 1/7.) PROSKAUER.

Eichengrün, *Jodoformin (geruchloses Jodoform)*. Dieses Präparat ist eine chemische Verb. des Jodoforms, von dem es 75% enthält; es bildet ein weifses, geruchloses Pulver, in W. und den üblichen Lösungsmitteln unl., F. 178°. Unter dem Einfluſs der Wundsekretion auf dem Wundboden spaltet es Jodoform ab; die Menge des letzteren hängt jedoch von der Menge der Wundflüssigkeit ab, von der es weiter zerlegt wird, und mit Aufhören der Sekretion hört auch die Jodoformabspaltung auf. Es tritt daher in der Praxis der lästige Jodoformgeruch nicht auf, obgleich das Mittel die Wirkung des freien Jodoforms ausübt. (Apoth.-Ztg. **10**. 515—16. 27/7.) v. SODEN.

Mineralogische und geologische Chemie.

W. Salomon, *Über den Kontaktmetamorphismus der permischen Sandsteine des Val Daone*. Die Sandsteine sind meist von Granit, seltener von Diorit verändert. Vf. resumiert seine Beobachtungen mit folgenden Worten: 1. Der von plutonischen Gesteinen verursachte Kontaktmetamorphismus erzeugte in den Sandsteinen und Grauwacken die folgenden neugebildeten Mineralien: brauner, grüner und weifser Glimmer, Orthoklas, Plagioklas, Quarz, Turmalin, Magnetit, Sillimanit, Cordierit, Chiastolith (nur in Schichten, die ursprünglich mehr thonig als sandig waren?), Andalusit, Granat, Pyrit, Magnetkies, Rutile, Zirkon, Amphibol und ein Kalkpyroxen (nur in von Anfang an sehr SiO_2-armen Schichten). — 2. Die Krystallisation beginnt immer im Cement und zerstört nur auf geringe Entfernung vom Kontakt jede Spur der klastischen Entstehung des Gesteins, da sich die gröfseren Quarzfragmente fast stets erhalten. — 3. Die gröfste horizontale Ausdehnung der Wirkung des Metamorphismus, die bisher an solchen Gesteinen beobachtet wurde, ist 2000 m. — 4. Die metamorphischen Gesteine sind Kontaktsandsteine, resp. Kontaktgrauwacken, die noch die klastische Struktur, aber auch schon Zeichen des Metamorphismus erkennen lassen; oder sie sind ganz krystallinisch, und in diesem Falle muſs man sie je nach ihrer gegenwärtigen speziellen Beschaffenheit Glimmerschiefer, resp. Gneifs u. massige Kontaktgesteine nennen. — 5. In einigen Gegenden unterscheidet man Zonen von verschiedener Intensität des Metamorphismus (Bretagne, Sachsen etc.). — 6. Die neugebildeten Mineralien zeigen oft spezielle Kontaktstrukturen. — 7. Betreffs der Art des Metamorphismus besteht kein wesentlicher Unterschied zwischen den verschiedenen plutonischen Gesteinen, welche die Ursachen davon sind. Nur die Eläolithsyenite etc. weichen, wie es scheint, etwas ab. Aber die Granite, die wahren Syenite und die Diorite verhalten sich vollkommen gleich. (Giornale di Mineralogia etc. **5**. 97—147; Jahrb. f. Mineral. **1895**. II. 90. Ref. BAUER.) HAZARD.

G. O. Smith, *Über Fayalitkrystalle*. Die Fayalitkrystallskelette sind unregelmäfsig auf einer in den Western Tube Company's Works zu Kewanee, Illinois, gefallenen Schlacke verteilt. Beobachtet wurden $\infty P(110)$, $\infty P\breve{\infty}(010)$ u. $2P\breve{\infty}$ (021). Zus.:

SiO_2	FeO	CaO	MgO	Summe
30,10	68,43	0,57	0,13	99,23

(John Hopkins University Circ. **112**. 31; Jahrb. f. Mineral. **1895**. II. 25—26. Ref. BAYLEY.) HAZARD.

C. Klein, *Mineralogische Mitteilungen* XIV. Nachdem Verfasser früher (Nachrichten aus der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen 1882. 457) bereits zu erweisen versucht hat, daſs die abnormen optischen Erscheinungen am Granat nicht zunächst von der chemischen Zus., sondern vielmehr durch die jeweils vorhandene Form, bez. Symmetrie der Flächenbegrenzung bedingt seien, kommt er

durch neue, an reichlichem Material angestellte Unterss. zu der Überzeugung, „dafs in ein und demselben Körper, je nach den Flächen, ihrer Symmetrie und ihrer Lage verschiedenes System statthat, dafs also Teile ein und desselben Krystalls monoklin, andere rhombisch sind.“ Hierdurch wird die sekundäre Natur der beim Granat vorkommenden optischen Erscheinungen über allen Zweifel gestellt. Bezüglich des Vesuvians entscheidet sich Vf. für das quadratische System und erklärt dessen abnorme optische Eigenschaften dadurch, dafs bei dem Festwerden der einzelnen Komponenten einer isomorphen Mischung die der Normalsubstanz zukommende Einheitlichkeit des Krystallbaues gestört wurde, die richtenden Kräfte wurden abgeschwächt, dafür gewannen die Umgrenzungselemente einen Einfluſs. Auf Grund seiner Beobachtungen am Antigorit, Pennin und Klinochlor schlägt Vf. schliefslich vor, „anstatt das monokline System aller Chlorite anzunehmen, bei welcher Annahme dem Endglied Pennin und dem darüberstehenden Antigorit Zwang angelegt wird, betrachte man diese als hexagonal-rhomboëdrisch, die anderen als monoklin.“ (Jahrb. f. Mineral. **1895**. II. 68—132). HAZARD.

K. Busz, *Über Apophyllit vom Ölberg im Siebengebirge.* Apophyllit ist im Siebengebirge selten. Die nicht über 3 mm langen und 1 mm dicken, tafelförmigen Krystalle vom Ölberge sind wasserklar und ausgezeichnet glänzend. Eben sind jedoch nur die Pyramidenflächen, die Prismenflächen sind parallel der Axe gestreift, und die Basis ist gewellt. (Sitzungsberichte der niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde **1894**. 5/3.; Jahrb. f. Mineral. **1895**, II. 15. Ref. BAUER.) HAZARD.

William Ramsay, J. Norman Collie und **Morris Travers**, *Helium, ein Bestandteil gewisser Mineralien.* Helium wurde durch Erhitzung mehrerer Mineralien im Vakuum gewonnen. Gröfsere Mengen von Helium fanden sich im Cleveït, dem von HILLEBRAND untersuchten Uranpecherz, im Bröggerit, im Monazit, im Samarskit und im Yttrotantalit, geringere Mengen im Hjelmit, Fergusonit, Tantalit, Polykras, Xenotim, Orangit. Helium ist nicht nur in uranhaltigen Mineralien enthalten, sondern auch in uranfreien. Ob Yttrium und Thorium für sich oder zusammen mit Uran beständige Begleiter des Heliums sind, liefs sich noch nicht mit Sicherheit feststellen. Manche von den erwähnten Mineralien gaben beim Erhitzen aufser Helium Wasserstoff und einen Kohlenwasserstoff ab. Gröfsere Mengen des Gases wurden aus Bröggerit und aus Cleveït isoliert. Das aus Bröggerit durch Erhitzen mit Kaliumdisulfat abgeschiedene und sorgfältig von fremden Beimengungen gereinigte Gas hat D. 2,187, bezogen auf Wasserstoff = 1. Das ohne Kaliumdisulfat aus Bröggerit gewonnene Gas hat D. 2,152, und das Gas aus Cleveït hat D. 2,205. Das Verhältnis der spezifischen Wärmen wurde zu 1,632 und 1,652 ermittelt, woraus sich die Einatomigkeit des Gases und das Atomgewicht 4,26 ergiebt.

Es gelang noch nicht, eine Verb. des Heliums darzustellen. Weder durch Sauerstoff unter dem Einfluſs elektrischer Entladungen, noch durch erhitztes Magnesium wird Helium gebunden. Auch Uran nimmt kein Helium auf, wenn es zusammen mit diesem Gase und Sauerstoff erhitzt wird. Eine Absorption des Gases durch die Mineralien, aus denen es entwickelt worden ist, findet nicht statt. Helium ist in Bzl. und A. ganz unl.; ein Volum W. löst nur 0,0073 Volume Helium bei 18,2° auf, also weniger als von irgend einem anderen Gase. Die Verflüssigung des Gases wird OLSZEWSKI auszuführen versuchen. Das Spektrum des Heliums ist von CROOKES untersucht worden. Ob die doppelte Hauptlinie des Gases genau mit der in der Chromosphäre der Sonne gefundenen Linie D_3 zusammenfällt, ist noch nicht sicher festgestellt. Am auffälligsten ist es, dafs mindestens zwei Heliumlinien genau mit zwei Linien des Argons zusammenfallen. Die Intensität der Linien in beiden Gasen ist aber sehr verschieden. Eine schwache Linie des Argons fällt mit einer

sehr hellen Linie des Heliums im Rot zusammen, und andererseits eine starke rote Argonlinie mit einer schwachen Heliumlinie.

Auch wenn man das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei Argon u. Helium nicht für entscheidend für deren Einatomigkeit ansehen will, so spricht doch gegen die Mehratomigkeit beim Argon der niedrige Siedepunkt. Wahrscheinlich bleibt es deshalb auch für Helium, daſs das Gas einatomig ist. Daſs sich das Gas nicht in der Atmosphäre findet, kann aus seinem geringen Gewicht erklärt werden, vermöge welchem sich die Moleküle der Anziehungskraft der Erde entziehen. Wenn Argon u. Helium, wie aus dem Zusammenfallen von zwei Spektrallinien geschlossen werden könnte, Gemische mit einem gemeinsamen Bestandteil sind, so müſste dieser sehr leicht sein, und das Atomgewicht des Argons müſste nach der Entfernung dieses Bestandteils gröſser als 40 sein, so daſs das Gas auch dann keinen passenden Platz im periodischen System finden würde; damit das Argon zwischen Chlor und Kalium käme, müſste es einen fremden schwereren Bestandteil enthalten. Verss. darüber, ob Argon u. Helium einheitlich oder Gemische sind, sind beabsichtigt. (J. Chem. Soc. London **67**. 684—701.) BODLÄNDER.

Albert Thorpe, *Monazit, ein Helium enthaltendes Mineral.* Der Vf. teilt die Analyse eines Monazits von Nordcarolina mit, ohne anzugeben, ob und wie viel Helium er darin gefunden hat:

La_2O_3	C_2O_3	ThO_2	P_2O_5	SnO_2	MnO	CaO
23,62	25,98	18,01	28,43	1,62	1,33	0,41.

(Chem. News **72**. 32. 19/7.) BODLÄNDER.

L. Wulff, *Morphologie des Natronsalpeters.* Die Grundform des Natronsalpeters ist das Rhomboëder, dessen Ausbildung durch Zusatz von Gummi arabicum oder Wasserglas gestört wird. Je langsamer die Krystallisation stattfindet, desto flacher werden im allgemeinen die Krystalle, auch findet ungleichmäſsiges Wachstum in den einzelnen Richtungen statt. Plattig sich entwickelnde Krystalle bleiben nach dem Boden hin, also eigentlich in der konzentriertesten Lsg. im Wachstum zurück. Das ungleichmäſsige Wachstum und sein Aufhören in frischen Lsgg. sind durch Strömungen in der Flüssigkeit zu erklären. Nadelförmige Krystallbildung tritt durch von Strömungen bewirkte lokale Zufuhr von Substanz auf, hört dieselbe auf, so erfolgt Dickenwachstum, nämlich Ausbildung länglicher Prismen. Zur Beobachtung kamen Rk($10\bar{1}1$), — 2Rk($02\bar{2}1$), (namentlich bei Zusatz von Natronwasserglas), 0Rk(0001) (Änderung der Lösungskonstitution?). Der Polkantenwinkel ist 106°23′, das Axenverhältnis a : c = 1 : 0,8297. Lamellare Wachstumsformen entstehen bei ausgeprägter Überkonzentration (fabrikmäſsige Darstellung), auch wenn sich dieselbe erst im Verlauf der Krystallisation einstellt. Die Zucht dieser Krystalle dürfte für wissenschaftliche Zwecke wegen ihrer starken Doppelbrechung, wenn der Kalkspatmangel anhält, sehr notwendig werden. (Math. natw. Mitt. Berlin **1895**. 349—66. 27/6.) HAZARD.

H. Barvíř, *Über die Umwandlung von Granat in diopsidartigen Pyroxen, gemeine Hornblende und basischen Plagioklas in einem Granat-Amphibolit.* Vf. beobachtete in einem quarzreichen Granat-Amphibolit, der in Geröllen in der Nachbarschaft des Serpentins von HRUBSCHITZ in Mähren vorkommt, helle, zwei Schichten aufweisende Rinden um die blauroten Körner von gemeinem Granat. Die innere Schicht besteht aus farbloser Plagioklassubstanz und verworrenen Stengeln eines lichtgrünen, diopsidähnlichen Pyroxens, die äuſsere aus strahlenförmig gruppierten Verwachsungen von prismatischen Hornblendestengeln mit allotriomorphem Plagioklas, die beide mit den Bestandteilen der Hauptgesteinsmasse identisch sind. Titanit, Titaneisen, Apatit und Quarz bilden Einschlüsse im Granat und in seiner Rinde,

letzterer reichlicher im Granat, das erste mehr im inneren Teil der Rinde. Die Grenze zwischen Granat und Rinde ist zwar scharf, aber unregelmäfsig, so dafs der Granat wie angenagt aussieht. Die äufsere Grenze dagegen läfst ziemlich gut Rhombododerschnittformen erkennen. Daraus schiefst Vf. auf die sekundäre Entstehung der Rinde aus Granat, wobei Titaneisen ausgeschieden, Quarz vielleicht aufgezehrt wurde. Dafs beim Schmelzen von Granat Pyroxen, Anorthit, Eisenglanz etc. entstehen, ist von anderer Seite erwiesen. (Sitzungsberichte der Kgl. Böhm. Gesellschaft der Wissenschaften **1893**. Nr. 27. Jahrb. f. Mineral. **1895**. II. 5—6. Ref. Becke). Hazard.

A. H. Chester, *Akanthit aus Colorado.* Ag_2S-Krystalle von der Enterprise Mine bei Rico in Colorado rechnet der Vf. zum Akanthit. Dieselben haben die Eigenschaften des reinen Ag-Sulphids, enthalten 12,58% S., sind 6 mm lang, 5 mm dick und haben einen entschieden rhombischen Charakter, ähnlich gewissen Goethit- und Manganitkrystallen. Die derben Silbersulphidmassen, das Haupterz der Grube, die mit Kupferkies und Quarz einbrechen, werden, da sie etwas härter und weniger geschmeidig als Silberglanz sind, ebenfalls zum Akanthit gezogen. Das Erz liegt mit allen seinen Begleitern: Silberglanz, Stephanit, Polybasit, Fahlerz, Rotgültigerz, mit Blende, Schwefel- und Kupferkies in schön rosenrotem Manganspat. (School of Mines **15**. 9; Jahrb. f. Mineral. **1895**. II. 7. Ref. Bauer.) Hazard.

P. J. Holmquist, *Pyrochlor von Alnö.* Pyrochlor kommt im kontaktmetamorphen Kalk des Syenitgebietes von Alnö vor. Ein loser Block enthielt neben Titanomagnetit, Apatit, Olivin, Glimmer (-Manganophyll), Zirkon, Perowskit viele oktaëdrische Pyrochlorkrystalle von weniger als 1 mm bis zu 2 cm Gröfse mit O(111), ∞O(110) und ∞O∞(100). Die gröfseren Krystalle sind lichtbraun bis schwarz, die kleineren vorherrschend licht rotgelb und durchsichtig, meist lassen sie einen zonaren Aufbau erkennen, auch ist u. Mikr. bisweilen Spaltbarkeit nach O(111) wahrnehmbar. Härte 5, D. 4,3528 und 4,3533 bei braunen, 4,4460 bei gelben Krystallen. Die feingepulverte Substanz leuchtet beim Erhitzen bis zu schwacher Rotglut ein wenig auf, bäckt zusammen und verliert 0,5 %, vor stärkstem Gebläsefeuer verliert sie dauernd an Gewicht. Braune Krystalle hatten Zus. I, gelbe II:

	Nb_2O_5	TiO_2	ZrO_2	FO	Ce_2O_3	ThO_2	CaO	Na_2O
I.	58,83	3,70	2,90	4,20	3,99	0,41	16,75	3,44
II.	63,64	—	4,90	1,14	4,36	—	18,13	4,99

	K_2O	H_2O	F_2	Summe	abO für F_2	Summe
I.	1,41	0,78	4,34	100,75	1,83	98,92
II.	0,60	0,47	4,31	102,54	1,81	100,73.

Daraus ergiebt sich als allgemeine Formel $RO(ZrTi)O_2 + m(2RO,R_2O_5)$. In I ist das Verhältnis vom Pyroniobat zum Metazirkonat nahezu 6 : 1, und da das F den O in $RO.ZrO_2$ vertreten kann, so wird die Formel $6(2RO.Nb_2O_5) + RF_6Zr$, und es ergiebt sich $(CaCeFe)_{10}(NaKH)_4Nb_{12}O_{49} + Na_2F_6Zr$ oder $5(2CaO.Nb_2O_5).2(Na_2O.Nb_2O_5).Na_2F_6Zr$. Aus I berechnet der Vf. $Na_2Ca_7Nb_2O_{28} + Na_2(TiZr)OF_4$, ist da $Ti : Zr = 2 : 1$, so ergiebt sich $3(Ca_7Na_2O_8.Nb_8O_{20}).(Na_2O.TiO_2).(Na_2F_6Ti).(Na_2F_6Zr)$. Der Pyrochlor von Alnö besteht also im wesentlichen aus Kalkpyroniobat in Vereinigung mit Natriumzirkoniumfluorid. Aus den Mengenverhältnissen zwischen Fluor und Alkali hier wie anderswo schliefst Vf., dafs dieselben fast ausschliefslich in äquivalenten Mengen, im Atomverhältnis 1 : 1 auftreten, und vermutet als Grund für diesen Zusammenhang die Mitwirkung von Fluoralkali als „agent minéralisateur" bei der Bildung jener Mineralien bei sog. pneumatolytischen Prozessen (Kontaktmetamorphose etc.). „Nach der Rk. $6R^IF + R^{IV}O_2 = R^I_2F_6R^{IV} + 2R^I_2O$, die man als typisch betrachten kann für den Übergang des Fluor vom

Salzbildner zum Sauerstoffvertreter, wird Alkali frei, das in statu nascendi nat… gern in derselben Substanz Platz nimmt, wie das Fluor. Dann treten in den… ja auch Alkali und F. in äquivalenten Mengen auf." Eine Änderung wird d… Zers. und W.-Aufnahme unter Verlust von F oder Alkali hervorgerufen. Vf. … seine Auffassung für richtiger als die von RAMMELSBERG. (Geologiska Föreni… i Stockholm Förhandlingar **15**. 588; Jahrb. f. Mineral. **1895**. II. 15—17. … SCHEIBE.) HAZAR…

G. Nordenskjöld, *Spodiosit von Nordmarken*. Das Mineral tritt zusammen… Chondrodit, Amphibol, Magnetit, Calcit etc. in mit Serpentin gefüllten Klüf… 1—9 cm langen, $^1/_2$—4 cm breiten, rhombischen Krystallen auf. Dieselben … tafelig nach $\infty P\breve{\infty}$ und haben a : b : c = 0,8944 : 1 : 1,5836. Die gewöhnliche K… bination ist $\infty P\breve{\infty}$ (010), $\infty P\bar{\infty}$ (100), ∞P (110), 0P (001), P (111). Thunlichst fri… Material ergab:

P_2O_5	SiO_2	CaO	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	MgO	F.	H_2O	Summe	ab O für F	S…
29,62	8,74	45,84	2,83	8,56	2,94	3,76	101,84	1,24	10…

SiO_2 und MgO rühren vom Serpentin her. Vf. nimmt für das übrige die Fo… $mCa_3P_2O_8 + nCaF_2$ an, worin m = 8, n = 3. Demnach stünde der Spodiosit … Apatit chemisch nahe. (Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar **15**. … Jahrb. f. Mineral. **1895**. II. 18; Ref. SCHEIBE.) HAZAR…

L. J. Igelström, *Lamprostibian, Chloroarsenian, Elfstorpit von der Sjö… Schweden*. 1. Lambrostibian tritt im dolomitischen Kalk in feinen Klüften … kleinen Drusenräumen auf. Er bildet sehr kleine Krystalle, die u. Mikr. sich… niedrige, tetragonale Pyramiden mit abgestumpften Mittelkanten darzustellen sch… Die qualitative Untersuchung ergab viel Sb_2O_5 (oder Sb_2O_4) und FeO, daneben … Das Mineral sieht grau aus, besitzt starken Metallglanz, wird erst in den dün… Blättchen blutrot durchscheinend, sein Strich ist kochenillerot, die Härte 4, es … konz. HCl swl. Im Gegensatz zum Melanostibian scheint hier FeO das Mn… überwiegen.

2. Chloroarsenian kommt als gelbgrünes, durchscheinendes, wachsglänz… Mineral in monoklinen oder triklinen Krystallen oder krystallinischen Partien … deutlichem Blätterbruch im Basiliit (**92** II. 670) vor. Es enthält As_2O_5 und … löst sich leicht in HCl, ist nicht magnetisch und wird beim Glühen an der … rufsschwarz und metallisch.

3. Elfstorpit. Derb in kleinen, den Basiliit durchziehenden Calzitadern, … krystallisiert in Calzitdrusen findet sich dieses Mineral als stark W.-haltiges, … gelbes, durchscheinendes Manganoxylularseniat. Die spröden Krystalle be… Blätterbruch und scheinen rhombisch zu sein. Härte 4. Es ist ll. in HCl und HN… wird an der Luft geglüht schwarz und giebt im Kolben vor dem Lötrohr W. … (Geologiska Föreningens i. Stockholm Förhandlingar **15**. 471; Jahrb. f. Min… **1895**. II. 18—19. Ref. SCHEIBE.) HAZAR…

Day, *Mineralschätze der Vereinigten Staaten von Nordamerika, Jahr… 1893*. Dieser Band setzt die jährlichen statistischen Nachrichten über … duktion und Verbrauch von Mineralsubstanzen in der Industrie der Vereini… Staaten fort. An dieser Stelle sind von Interesse HAYES' Überblick über … Vorkommen von Beauxit in dem Coosa Valley in Georgia und Alabama … T. ULKE's Beschreibung der Zinnerzlagerstätten von Kings Mountain in N… Carolina und in der Cash Mine, Vesuvius, Virginia. Die Lagerstätte des Beau… im Coosa Valley ist 91 km lang. Er findet sich in Form ovaler Körper auf V… werfungen im Kontakt des stark gefalteten, feuersteinführenden, untersilurisch… kieseligen Knox-Dolomits mit kambrischen sandigen Schiefern und Quarziten, …

stets in Verwitterungslehm des ersteren eingehüllt. Die Klumpen besitzen sche Struktur, die einzelnen Körner bauen sich aus konzentrischen Schalen haben eine zerreibliche Substanz oder Kiesels. zwischen sich oder sind durch räume von einander getrennt. Man nimmt an, daſs das Mineral durch die gkeit heiſsen Ws. aus den unterlagernden Schieferthonen entstanden ist, als chichten sich falteten und andere Dislokationen stattfanden. Der Zinnstein Kings Mountain findet sich auf Gängen von Greisen, die Glimmer-, Hornblende-, alin- und Talkschiefer, sowie Quarzite durchsetzen, in Vergesellschaftung mit l und Cyanit. In der Cash Mine kommt er gelblichweiſs oder schwärzlichbraun, llen auch in kleinen durchsichtigen braunen Krystallen mit Quarz an den Sal- rn eines Granitganges im Turmalingranit vor. Daneben treten Arsenkies, spat, Limonit, Chlorit, Muskovit, Damourit, Fluſsspat, Wolframit und Pyrit (Mineral Resources of the United States for 1893. Washington Gov. Printing . 1894. Jahrb. f. Mineral. **1895**. II. 24—25. Ref. BAYLEY.) HAZARD.

A. Bergeat, *Cordierit- und granatführender Andesit von der Insel Lipari.* Vf. t in Form einer vorläufigen Mitteilung auf einen Pyroxenandesit aufmerksam, ie jüngste Lavabildung des Monte San Angelo darzustellen scheint, den Cor- t in bis 0,9 cm groſsen Körnern, daneben roten Granat, und ? Spinell enthält, ndem aber auch noch Einschlüsse vom Ansehen von Schiefergesteinen, die aus ürit, diallagartigem Pyroxen und grünem Spinell bestehen, führt. (Jahrb. f. al. **1895**. II. 148—49.) HAZARD.

L. M. Luquer und **H. J. Volckening**, *Sodalithanalysen von drei neuen Fund-* 1. Dichter Sodalith wurde im Norden der Hastings County (Provinz Ontario nada) 180 Meilen nordöstlich von Toronto in der Laurentischen Formation ge- n. Er ist deutlich spaltbar, glasglänzend, kobaltblau, hat die Härte 5—6 und farblosen Strich. Erhitzt verliert er die Farbe, giebt eine energische Natrium- me, ist in HCl l. unter Abscheidung von Kieselgallerte und verhält sich u. Mikr. ommen isotrop. Auſser dem genannten sind in Canada noch eine ganze Anzahl Fundorten bekannt. Zus. I. — 2. Ein Stück aus dem Ural hatte dieselben op- en und physikalischen Eigenschaften wie der canadische Sodalith. Zus. II. — benso liegt ein Stück aus dem Congostaat vor, welcher sich in der Hauptsache durch weniger entwickelte Spaltbarkeit von den erstgenannten unterscheidet. III.

	Cl	SiO_2	Na_2O	Al_2O_3	CaO	H_2O	Summe	ab O für Cl$_2$
I.	6,79	37,34	25,01	31,25	0,38	0,74	101,51	1,53
II.	6,65	37,28	24,74	31,60	0,46	0,93	101,66	1,50
III.	6,46	37,85	25,43	30,87	0,51	0,22	101,34	1,46.

J. Science, SILLIMAN [3.] **49**. 465—66.) HAZARD.

Ad. Carnot, *Über ein in Algier aufgefundenes Lager von phosphorsaurer Thon- und phosphorsaurem Kali und über die Genesis dieser Mineralien.* Das Phos- lager befindet sich 10 km von Oran, bei la Tour-Combes, rechts von der Haupt- se von Oran nach Tlemcen in einer von schwach krystallinem, fossilfreiem, dem en Miocän zugerechnetem Kalk ausgekleideten Höhle, deren gesamte Aus- nung noch nicht ermittelt ist, und zwar sind die Phosphate in einer den Boden Höhle bedeckenden 1—3 m dicken Lage aus mehr oder minder festen bis rammigen, bunt gefärbten MM. enthalten. Die weiſsen Stücke bestehen haupt- ch aus phosphorsaurer Thonerde und Kieselsäure in wechselnden Verhältnissen, eilen mit etwas Calciumphosphat. Eisenoxyd bewirkt eine Braunfärbung, Mangan- Kobaltoxyd eine Schwarzfärbung. Die zusammengeballten MM. sind selten mehr

als faustgroſs u. lösen sich zum gröſseren Teile leicht in Säuren und citronensaurem Ammoniak. Die Zus. einer rein weiſsen Probe war:

P_2O_5	Al_2O_3	K_2O	NH_3	CaO	H_2O + org. Subst.	SiO_2	Summe
35,17	18,18	5,80	0,48	0,31	28,30	11,60	99,84,

auſserdem Spuren von MgO, F, Cl, H_2SO_4. Alles spricht dafür, daſs das Lager sich als Absatz aus W. gebildet hat, welches von der Oberfläche eindringend mit Zersetzungsprodd. organischer Materie und mineralischen Lagg. beladen war. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 151—55. [15/7.].) HAZARD.

W. C. Brögger, *Über basische Eruptivgesteine von Gran in Norwegen.* Bei Dignaes am Tyrifjord, 35 km WNW. von Christiania stehen im Silur mehrere Kuppen ältester Eruptivgesteine an. Das mittel- bis grobkörnige, granitische oder ophitische Gestein ist hauptsächlich als Olivingabbrodiabas zu bezeichnen. Gemengteile sind: Labradorit, Bytownit, Orthoklas, Pyroxen (violetter, titanhaltiger Mg-Ca-Augit mit wenig Al und Fe, untergeordnet auch rhombischer), Olivin, rotbrauner Biotit, Hornblende (selten), Titaneisen, Magnetit, Pyrit, Pyrrhotin und Apatit. Das Mengenverhältnis ändert sich von Ort zu Ort, doch nimmt im allgemeinen die Basicität von Norden nach Süden zu ab, so beträgt die SiO_2 auf dem Brandberget 43,65, bei Dignaes 49,25, entsprechend die Al_2O_3 11,48 und 16,95, das CaO 14,00 und 7,17. Die Kuppen scheinen zum Teil Laccolithen zu sein und sollen mit Camptonit- und Bostonitgängen in Verb. stehen (9 Teile des Camptonites von Moena u. Egge haben mit 2 Teilen des Bostonits von Moena die mittlere Zus. des Olivingabbros). Diese Annahme der Segregation eines gemeinsamen Magmas wird auch auf die Kuppen angewendet, wo sie zur Ausbildung von Pyroxeniten und Amphiboliten führte. (Quart. Journ. Geological Society **50**. 1894. 15—37; Jahrb. f. Mineral. **1895**. II. 89; Ref. BEHRENS.) HAZARD.

E. E. Howell, *Meteorite von Dona Iñez und Llano del Inca (Atacama in Chile).* Zahlreiche, bis 1200 g schwere, zusammen ca. 7200 g wiegende Mesosideritstücke wurden 1888 am Cerro de Doña Inez gefunden. Sie sind im Inneren braun und lassen in der feinkörnigen Grundmasse neben Olivin u. Troilit bis 2 mm groſse Eisenkörner erkennen. D. 3,89. U. Mikr. entdeckt man noch Anorthit, Enstatit, Augit u. Magnetit. In demselben Jahre wurden 50—75 Meilen davon, und zwar 35 Meilen südwestlich von Taltal in Atacama auf dem Llano del Inca 12 kg wiegende Mesosideritstücke gefunden, deren gröſstes 125 g schwer war. Sie sind etwas grobkörniger als die erstgenannten, ihr Enstatit und Augit sind gelblich, bez. lichtbraun gefärbt, letzterer ist auſserdem auf (010) nach (100) diallagartig gestreift. Vf. schreibt beide Vorkommnisse demselben Fall zu. Zus.: I. Mesosiderit von Doña Inez, in HCl unl. 29,77%; II. von Llano del Inca, in HCl unl. 32,6%; III. von Doña Inez, in HCl l. 70,23%; IV. von Llano del Inca, in HCl l. 30,9.

	SiO_2	FeO	Al_2O_3	P_2O_5	NiO	CoO	CaO	MgO
I.	52,87	20,96	7,52	—	0,72	Spur	1,67	14,71
II.	53,11	18,82	2,32	—	—	—	1,75	23,10
III.	2,94	75,84	5,89	0,46	7,33	0,48	4,42	0,53
IV.	28,08	42,52	12,74	2,25	2,90	—	9,33	1,98

	S	Cu	Cr_2O_3	MnO	Summe
I.	—	—	—	—	98,45
II.	—	—	0,90	—	100,00
III.	1,54	Spur	—	—	99,43
IV.	—	—	—	0,20	100,00.

Das metallische Eisen des Vorkommnisses vom Llano del Inca hatte:

Fe	Ni	Co	Summe
89,77	9,17	0,61	99,55

(Proceedings. Rochester Academy of science 1. 93—98; Jahrb. f. Mineral. **1895**. II. 30—31. Ref. LINCK.) HAZARD.

Analytische Chemie.

F. Oettel, *Eine abgeänderte Bürette.* Vf. empfiehlt die Anbringung eines kleinen Trichters von 30 mm Durchmesser an die obere Öffnung der MOHR'schen Bürette. Man kann dann mehrere solcher Büretten am Umfang einer drehbaren Scheibe aufhängen; zur Abhaltung von Staub etc. wird in die Öffnung ein zur Kugel aufgeblasenes Glasröhrchen gesteckt. Diese Modifikation hat den Vorteil, daſs man bei Einfüllung der Titrierflüssigkeit keines besonderen Trichters bedarf, daſs die Bürette stets senkrecht hängt, die Teilung auf der ganzen Länge frei, und die Bürette frei beweglich ist. (Chem.-Ztg. **19**. 1384. 31/7.) HESSE.

Karl Zeiss, *Bemerkungen für den Gebrauch des Butterrefraktometers und über ein Spezialthermometer für die Zwecke der refraktometrischen Butter- und Schweinefettuntersuchung.* Für die Butter- und Schweinefettunters. kommt weniger der absolute Wert der im Fernrohr abgelesenen Skalenteile, als vielmehr die Differenz (nach Gröſse und Vorzeichen) in Betracht, welche durch Subtraktion der zu der Versuchstemperatur gehörigen „höchsten zulässigen Zahl" von der im Fernrohr abgelesenen erhalten wird. Von dem Vorzeichen (±) dieser Differenz hängt es allein ab, ob die untersuchte Probe rein (—) oder verdächtig (+) ist. Es würde demnach bei Publikationen von Unterss. genügen, die Gröſse und das Vorzeichen der gefundenen Differenz, ohne Versuchstemperatur, zu publizieren. — Dr. WOLLNY hat nun ein Thermometer konstruiert, welches mit zwei Skalen, eine für Butter (*B*), eine für Schweinefett (*S*) versehen ist und direkt als Indikator für die Ermittelung der sogen. „höchstzulässigen Zahl" benutzt werden kann und somit eine erhebliche Vereinfachung des Beobachtungsverfahrens bedeutet. Dasselbe wird von der optischen Werkstätte von ZEISS (Jena) geliefert (Preis 5 Mark) und in Zukunft jedem Butterrefraktometer beigegeben. (Pharm. Centr.-H. **36**. 433—35. 1/8. Jena.) v. SODEN.

J. M. Eder u. **A. Valenta**, *Die verschiedenen Spektren des Quecksilbers.* Das Linienspektrum des Quecksilbers tritt in verschiedenen Stadien der Vollständigkeit im Bogenlichte, im Funken zwischen Quecksilberelektroden bei Atmosphärendruck, in Vakuumröhren bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Einfluſs des Induktionsfunkens mit und ohne Flaschen, sowie in Quecksilberdampf von 3 bis über 1000 mm Druck im Flaschenfunken auf. Das vollkommenste Linienspektrum erhält man bei Anwendung sehr kräftiger Flaschenfunken in einem vollkommen evakuierten GEISSLER-Rohre, in welchem etwas Quecksilber durch Erhitzen einer seitlichen retortenartigen Erweiterung verdampft wird, so daſs es sich in dem weiteren Teil des Rohres kondensiert. Die Vff. geben die Wellenlänge von etwa 600 Linien dieses Spektrums an, ohne daſs hierdurch die Anzahl der überhaupt vorhandenen Linien erschöpft ist. Die übrigen Linienspektren des Quecksilbers sind nur in der Vollständigkeit von diesem Linienspektrum verschieden. Dagegen unterscheidet sich das Bandenspektrum des Quecksilbers qualitativ von dem Linienspektrum, so daſs letzteres nicht als ein besser ausgebildetes Bandenspektrum aufgefaſst werden kann. Man erhält das Bandenspektrum in derselben GEISSLER-Röhre mit Destillationsvorrichtung, wenn man die Leydener Flaschen wegläſst. Das Spektrum besteht aus einer Bande im Cyanblau, zwei im Indigo, einer im Violett am Anfang des Ultravioletts u. anderen im Ultra-

violett; jede Bande besteht aus über 100 feinen Linien. Die intensivere Kante jeder Bande liegt nach dem weniger brechbaren Ende zu, während nach dem Ultraviolett die Banden allmählich schwächer werden, und die Linien weiter auseinander liegen. Von mehr als 400 Linien des Bandenspektrums wurde die Wellenlänge bestimmt. Da das Linien- und das Bandenspektrum in derselben Röhre bei longitudinaler Aufsicht erhalten wurden, hat die Dicke der Schicht auf das Auftreten der einen oder der anderen Art des Spektrums keinen Einfluſs. Da der Quecksilberdampf einatomig ist, kann der Unterschied beider Spektren auch nicht auf das Auftreten von Molekular- oder Atomvibrationen unter verschiedenen Bedingungen zurückgeführt werden. (WIEDEMANN'S Ann. **55**. 479—502. 17/7.) BODLÄNDER.

A. de Gramont, *Über die direkte Spektralanalyse von Mineralien und einigen geschmolzenen Salzen.* Bringt man Stückchen von Mineralien auf die Pole einer Induktionsrolle, die mit einem Kondensator verbunden ist, so erhält man einen Funken, der im Spektralapparat die Linien aller in der Verb. enthaltenen Elemente zeigt. Da nur wenige sehr charakteristische Luftlinien dem Spektrum beigemengt sind, kann man direkt die Bestandteile des Minerals erkennen. Schaltet man den Kondensator aus, so tritt ein für die Verb. charakteristisches Spektrum auf, ohne daſs eine Dissociation der Verb. in ihre Elemente erfolgt. Bringt man Metalloide, Schwefel, Selen oder Arsen auf die Elektroden, so erhält man bei Anwendung eines Kondensators schöne Linienspektren der Elemente, bei Ausschaltung desselben ein kontinuierliches, kaum sichtbares Spektrum. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 121 bis 123. [8/7.*].) BODLÄNDER.

C. Runge und **F. Paschen**, *Über das Spektrum des Heliums.* Die Vff. haben (S. 209) erkannt, daſs die gelbe Linie des Gases aus Cleveït doppelt ist, und ihre Identität mit der einfachen Linie D_3 des Sonnenspektrums bezweifelt. Es scheint aber, daſs letztere Linie auch doppelt ist, aber so verbreitert, daſs die Trennung in die Komponenten auch bei groſser Dispersion nicht gelingt. Unter gewissen Umständen kann man auch die gelbe Doppellinie des Gases aus Cleveït so verbreitern, daſs sie als einfache Linie erscheint. Eine genaue Unters. des Gases aus Cleveït ergiebt, daſs dasselbe wahrscheinlich einheitlich ist, weil die Linien desselben sich wie die der anderen Elemente in eine Reihe von regelmäſsigen Serien auflösen lassen. Als Serien bezeichnen die Vff. mit KAYSER und RUNGE Reihen von Linien, deren Intensität mit der Wellenlänge zugleich abnimmt, und deren Schwingungszahlen sich durch eine einfache Formel berechnen lassen. Namentlich durch den Vergleich mit dem Spektrum des Wasserstoffs läſst sich die Regelmäſsigkeit der Anordnung der Heliumlinien erkennen. (Math. natw. Mitt. Berlin **1895**. 323—27.) BODLÄNDER.

William Huggins, *Helium.* Es gelingt, im Sonnenspektrum die Linie D_3 des Heliums doppelt zu sehen, wenn man die Chromosphäre etwas vom Rande entfernt beobachtet. In der Nähe des Randes sind die beiden Komponenten der Doppellinie dick, so daſs der Zwischenraum nicht deutlich zu erkennen ist. Auch in den Vereinigten Staaten soll die Linie D_3 des Sonnenspektrums von HALE als Doppellinie beobachtet worden sein. (Chem. News **72**. 27. 19/7.) BODLÄNDER.

Liveing u. **Dewar**, *Über das Absorptionsspektrum der flüssigen Luft.* JANSSEN hat gefunden, daſs die Intensität der Lichtabsorption des Sauerstoffs proportional dem Quadrat der Dichte desselben wächst. Die Vff. prüften, ob dasselbe auch für flüssigen Sauerstoff gilt. Es wurden die Absorptionsspektren von Licht verglichen, das durch eine 1,9 cm dicke Schicht von flüssiger Luft u. eine 0,4 cm dicke Schicht von flüssigem Sauerstoff ging; es zeigte sich, daſs der reine Sauerstoff stärker absorbierte, als die gleiche Menge des mit Stickstoff verd. Sauerstoffs. Eine 2,4 cm dicke Schicht eines Gemisches gleicher Volume flüssiger Luft mit flüssigem Sauerstoff

absorbierte das Licht viel stärker, als eine 0,4 cm dicke Schicht von reinem, flüssigem Sauerstoff. In dem Gemisch war die Dichte des Sauerstoffs dreimal so stark wie in der reinen flüssigen Luft, und demgemäfs mufste die Absorption neunmal so stark sein, als die von flüssiger Luft, wenn auch für den flüssigen Zustand das Gesetz von JANSSEN gilt. Die Vff. erblicken in diesen Beobachtungen eine Bestätigung dieses Gesetzes u. einen Beweis für die Kontinuierlichkeit des festen u. flüssigen Aggregatzustandes. Die Absorptionsspektren der flüssigen und der festen Luft zeigten keine qualitativen und nur sehr geringe quantitative Unterschiede. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 162—64. [15/7.*].) BODLÄNDER.

W. C. Young, *Vergleichung der von Frankland und den Gesellschaftschemikern bei Analyse der Londoner Leitungswässer erhaltenen Werte für Kohlenstoff und Stickstoff.* Während die Analytiker der Wasserversorgungsgesellschaften nach WANKLYN's Ammoniakverfahren arbeiteten, wandte FRANKLAND sein Verbrennungsverfahren an. In der grofsen Mehrzahl der Fälle fanden die ersteren höhere Werte für den organischen N u. oft niedrigere Werte für den organischen C. Da aus der Divergenz der Analysen beider Seiten Kapital zu Ungunsten der chemischen Trinkwasseruntersuchung überhaupt geschlagen worden ist, so darf es doppelt freudig begrüfst werden, dafs die Chemiker der Londoner Wasserversorgungsgesellschaften neuerdings FRANKLAND's Modifikation der Bestimmung des organischen N befolgen wollen. (Analyst **20**. 159—64.) HEFELMANN.

R. Greig Smith, *Der Nachweis von Sulfaten, Sulfiten und Thiosulfaten nebeneinander.* Man wendet bei Ggw. von viel Thiosulfat verd. Lsgg. an, fällt durch Chlorbarium, säuert an, bis das Bariumsulfit und Bariumthiosulfat gel. sind, filtriert vom Bariumsulfat u. versetzt mit Jodlsg. Die schweflige S. wird hierdurch in Schwefels. verwandelt, welche als Bariumsulfat ausfällt. Das im Filtrat enthaltene aus dem Thiosulfat entstandene Tetrathionat wird durch Bromwasser zu Bariumsulfat oxydiert, welches ausfällt. (Chem. News **72**. 39—40. 26/7.) BODLÄNDER.

Alexander Katz, *Die Jodzahl von Leinöl und Leinölfirnifs.* Vf. liefs bei Unters. von reinem Leinöl und Leinölfirnifs die Jodlsg. 2, 6, 12, 24 und 48 Stunden im Dunkeln und 6 Stunden bei Tageslicht einwirken und fand, dafs die Jodzahl proportional der Zeitdauer der Einw. des Jods bis zur Dauer von 24 Stunden, und von da ab konstant ist, dafs sich das Jod nur langsam bindet, und die Fettss. innerhalb 6 Stunden noch nicht gesättigt sind. Vf. bezeichnet als mittlere Jodzahl für reines Leinöl 182, für reinen Leinölfirnifs 173 und empfiehlt die Titration erst vorzunehmen, nachdem die Fll. 24 Stunden im Dunkeln aufeinander eingewirkt haben. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **2**. 203—4. 20/7. Görlitz. Landw. Vers. Stat.) HAEFCKE.

H. Droop Richmond und **L. Kidgell Boseley**, *Über den Nachweis von Formalin.* Zum Nachweis des Formalins schlug DROOP RICHMOND vor drei Jahren FEHLING'sche Lsg. oder ammoniakal. Ag-Lsg. vor. Letzteres Reagens empfahl jüngst auch THOMSON. SCHIFF's Reagens bezeichnen Vff. als unzuverlässig und wollen es nur zur Bestätigung herangezogen wissen. HEHNER's Rk., Blaufärbung formalinhaltiger Milch durch 94%ige H_2SO_4, beruht, wie Vff. erkannten, auf dem Verhalten der Eiweifsstoffe der Milch zu Formalin und H_2SO_4. Zum Nachweis des Formalins destilliert man die Milch, versetzt das Destillat mit Peptonlsg. u. darauf mit H_2SO_4. Unter diesen Umständen wird die Farbrk. nicht durch Verkohlen der organischen Substanz verdunkelt. — Vff. schlagen eine Rk. zwischen Formalin u. Diphenylamin vor. Man löst Diphenylamin in W. und setzt nur so viel H_2SO_4 zu, dafs völlige Lsg. eintritt. Zu dem Reagens fügt man die formalinhaltige Fl. oder deren Destillat

und kocht. Bei Ggw. von Formalin entsteht ein weifser, flockiger Nd., der bei Ggw. von Nitraten in der H_2SO_4 grün gefärbt wird. (Analyst **20**. 154—56. [5/6.*] London.)
HEFELMANN.

Hugo Schweitzer und **Emil E. Lungwitz**, *Zur Prüfung von Aceton.* Zum Nachweis des W. im Aceton des Handels vermischen Vff. denselben mit dem gleichen Volum PAe., K. 40—60°, bei Ggw. von W. entstehen zwei Schichten. Die Gröfse der unteren Schicht entspricht nicht genau dem Wassergehalt, sondern ist gröfser. Bei Zusatz von 2 ccm H_2O zu 50 ccm reinem Aceton betrug die untere Schicht 7 ccm. — Die Methode ist technisch verwertbar zur Entwässerung des Acetons. Bei Zusatz von PAe. vom K. 80—100°, Entfernen der wss. unteren Schicht und Fraktionieren der Petrolätheracetonlsg. müfste wasserfreies Aceton mit etwas PAe. gemischt entstehen. In PAe. von höherem K. ist Aceton nur sehr wenig löslich. (Chem.-Ztg. **19**. 1384. 31/7.)
HESSE.

Samelson, *Über ein cholchicinartiges Ptomaïn.* Vf. isolierte aus Leichenteilen ein Ptomaïn, welches mit folgenden Reagenzien deutliche Nd. gab: Phosphormolybdäns., Kaliumwismutjodid, Phosphorwolframs., Jodlösung, Tannin und Goldchlorid. Auch die Rk. mit konz. Salpeters. (D. 1,400) trat deutlich ein, jedoch wich ihr Verhalten nach dem Übersättigen mit Natronlauge von Colchicin insofern ab, als nicht genau dieselbe Färbung wahrzunehmen war, sondern eine dunkelrote Farbe, welche der der sog. Blutapfelsinen glich. Dafs eine Vergiftung mit Colchicin nicht vorlag, ist nicht nur durch die gerichtliche Untersuchung, sondern auch durch die weitere chemische Analyse festgestellt, durch welche Arsen ermittelt worden ist. Einen ähnlichen Befund hat schon früher BAUMERT mitgeteilt. (Chem.-Ztg. **19**. 1315. 17/7.)
MEYER.

K. Böhmlaender, *Gerichtliche Milchuntersuchungen.* (Nachtrag zu **95**. I. 858.) In vorliegender Arbeit berechnet Vf. den Fehler, den man begeht, falls man die l. c. erwähnten Formeln auch dann anwendet, wenn die Stallprobe nicht mehr die Zus. zeigt, wie die Milch, aus der die Mischung hergestellt ist. (Milch-Ztg. **24**. 449—51. Memmingen.)
PROSKAUER.

Samuel Rideal, *Formalin als Milchkonservierungsmittel.* Zusatz von 1 Tl. Formaldehyd zu 10 000 Tln. Milch präserviert letztere 7 Tage, 1 Tl. Formalin präserviert 18 432 Tle. Milch wenigstens 3 Tage. In konz. Legg. läfst sich Formalin nach LEGLER durch Titrieren mit N.-NH_3 bestimmen. Zum qualitativen Nachweis benutzt Vf. das Destillat der Milch unter Verwendung von SCHIFF's Reagens (eine durch SO_2 entfärbte Lsg. von Magenta). — Als Milchkonservierungsmittel ist Formalin dem Borax und der H_3BO_3 bei weitem vorzuziehen, da es schon in weit geringerer Menge wirksam ist. Formalin scheint in verd. Lsg. ungiftig zu sein; Vf. trank mehrmals eine 1%ige Lsg. ohne jegliche Folgen. Zum Schlufs erwähnt Vf., dafs in den letzten beiden Jahren eine Mischung von Salicyls., Borax und Saccharin (als Geschmackskorrigens) vielfach zur Milchpräservierung verwendet worden ist. (Analyst **20**. 157—58. [5/6.*] London.)
HEFELMANN.

E. J. Bevan, *Über das Formalin als Konservierungsmittel für Milch.* Eine Milchprobe von 100 ccm, die mit vier Tropfen Formalinlsg. versetzt worden ist, hält sich sechs Wochen länger unzersetzt. Hat die Zers. der Milch schon einen gewissen Grad erreicht, so verhindert Formalin das Weiterumsichgreifen der Zers. nicht vollständig, verzögert es aber erheblich. Analysiert man eine mit Formalin präservierte Milchprobe nach Ablauf mehrerer Tage, so findet man den Gehalt an Trockensubstanz merklich erhöht, wahrscheinlich infolge einer Umwandlung des Milchzuckers in Galaktose, worauf auch das gummiartige Aussehen der Trockensubstanz hinweist. Ebenso scheint Rohrzucker in Dextrose umgewandelt zu werden. Dieser Umstand

ist daher bei der Revisionsanalyse von Asservaten zu berücksichtigen. (Analyst **20**. 152—54. [5/6.*] London.) HEFELMANN.

A. Wynter Blyth, *Identifizierung und Bestimmung der Kohlehydrate in Milch.* Zur Abscheidung des Fettes u. der Eiweifsstoffe benutzt Vf. folgendes Verf.: 25 ccm Milch werden mit W. auf ca. 50 ccm verd. und dann konz. Essigs. tropfenweise zugegeben, bis Caseïnabscheidung eintritt. Die Fl. wird nun zum Sd. erhitzt u. noch h. zentrifugiert. Der aus Fett und Eiweifs bestehende Nd. ballt sich als mehr oder weniger festes Koagulum zusammen, so dafs sich die überstehende Fl. leicht filtrieren u. der Nd. mit h. W. gut auswaschen läfst. Schliefslich wird das Filtrat abgekühlt und auf 100 ccm aufgefüllt. In letzterem lassen sich Zusätze von Salicyls., Borax, Dextrin u. dergl nachweisen. Bestimmt man darin den Milchzucker polarimetrisch und titrimetrisch nach GERRARD's Kupfercyanidverfahren, so ergiebt sich eine nahe Übereinstimmung beider Resultate; die Differenzen bewegen sich meist nur innerhalb der Grenzen $\pm$ 0,2%. Hat ein Zusatz von Rohrzucker stattgefunden, so weisen beide Verf. grofse Divergenz auf, da Rohrzucker Kupfercyanidlsg. nicht entfärbt. Durch Inversion und darauf folgende Titration mit Cu-Lsg. erhält man erst die der Polarisation entsprechenden Werte. Liegt endlich eine Verfälschung mit Dextrose vor, so ist die Osazonprobe anzustellen. Laktosazon ist ll. in h. A. u. scheidet sich auch aus sehr konz. Lsg. beim Erkalten nicht ab; Glucosazon ist swl. in sd. A. Laktosazon schm. ungereinigt bei 190—195°, Glucosazon ungereinigt bei 197°. (Analyst **20**. 121—26. [Juni*]. London.) HEFELMANN.

Hucho, *Ist das Schleudern bei Milchbestimmungsmethoden entbehrlich?* Vf. erklärt sich mit der Ansicht HÖFT's (S. 419) nicht einverstanden, dafs nämlich, wenngleich im Durchschnitt bei den einzelnen App. mehr oder weniger grofse Differenzen im Fettgehalte der Milch durch das Schleudern gegenüber dem Nichtschleudern bestünden, der praktische Landwirt doch einen Vergleich zwischen einzelnen Kühen in bezug auf Fettergiebigkeit ziehen könne, wenn er das mit gröfseren Kosten u. Mühen verbundene Schleudern bei den Untersuchungen fortfallen lasse. Das Fortfallen des Schleuderns das Verfahren keineswegs. Das längere Stehenlassen in kochendem Wasser oder bei sehr hohen Wärmegraden erfordere Vorrichtungen, Aufmerksamkeit und Geduld, die wenig dem Geschmack des praktischen Landwirtes entsprächen. Dazu kommt aber die Hauptsache, die Genauigkeit und Vergleichsmöglichkeit der Resultate ohne Schleuder gegenüber denjenigen mit Schleuder. HÖFT stellt selbst fest, dafs die bestehenden, sonst vorzüglichen Apparate sich nicht in gleicher Weise für das angegebene Verf. eignen. Den Angaben HÖFT's sind drei Punkte entgegenzuhalten, 1. dafs trotz gleicher Behandlung die zu vergleichenden Proben nach den gegebenen Tabellen zum Teil recht beträchtliche Differenzen bei Nichtschleudern und Schleudern, also auch entsprechende Fehler aufweisen; 2. dafs man in heutiger Zeit zur Wertschätzung der Milchtiere danach zu streben hat, nicht blofs den relativen Fettgehalt, sondern auch die gesamten produzierten Milchfettmengen festzustellen, wodurch das obige Verf. noch ungenauer werden kann, und 3. dafs es nicht wünschenswert ist, dafs der Landwirt bei den Fettuntersuchungen zu Zahlen kommt, die den Thatsachen nicht entsprechen. Vf. bespricht diese drei Punkte eingehend. (Milch-Ztg. **24**. 389—91. Leipzig.) PROSKAUER.

H. Höft, *Zur Fettbestimmung.* Entgegnung auf die vorstehende Arbeit von HUCHO, in der auseinandergesetzt wird, dafs Vf. seine Ausführungen für diejenigen Landwirte geschrieben hat, die den Fettgehalt der Milch einzelner Kühe nicht zu bestimmen pflegen. Man soll deshalb für diesen Zweck lieber ein mangelhaftes Verf. vorschlagen, welches eher angewandt wird, als ein zuverlässigeres, das gar keine Beachtung findet. Unsere Schnellmethoden zur Milchfettbestimmung sind nur Not-

behelfe, denn keine erreicht die Genauigkeit der Gewichtsanalyse. (Milch-Ztg. **24**. 425.) PROSKAUER.

Thomas H. Pearman, *Prüfung der Öle mittels des Oleorefraktometers.* Die Resultate von 240 Ölunterss. werden in nachstehender Tabelle wiedergegeben:

Bezeichnung	Zahl der Proben	Ablenkung	Maximum	Minimum	Mittel
1. Oleorefraktometerzahlen bei 22° C.					
Mandelöl	8	+	10,5	8,0	9,5
Erdnufsöl	5	+	7	5,0	6,0
Bottlenose	1	+	50	50	50
Kohlsaatöl	1	+	15	15	15
Ricinusöl	8	+	42	39	40
Cod-liver	8	+	46	40	44
Baumwollsaatöl, roh	3	+	17	16	16,5
Baumwollsaatöl, gereinigt	6	+	23	17	21,5
Hanföl	4	+	37,5	34	35,5
Japanholsöl	1	+	75	75	75
Leinöl, roh	3	+	52	48	50,0
Leinöl, gereinigt	5	+	54	50	52,5
Neat's Food	2	−	3	1	2
Borneotalg	2	+	30	26	28
Paripou	2	+	11,5	7,5	9,5
Pilchard	2	+	36	32	34
Schmalzöl	6	−	1	0	0
Olivenöl	105	+	3,5	1	2
Mohnöl	3	+	35	30	33
Rüböl	8	+	20	16	17,5
Rawison	2	+	24	20	22
Seal	2	+	36	30	33
Sesamöl	5	+	17	13	15,5
Shark	3	+	35	29	31
Sonnenblumenöl	1	+	35	35	35
Talgöl	2	−	5	1	3
Theeöl	1	+	8	8	8
Walfischthran	2	+	48	42	45
Ölsäure	3	−	33	29	32
2. Oleorefraktometerzahlen bei 45°.		−			
Butter	15	−	34	25	30
Margarine	7	−	18	13	15
Schweinefett	10	−	14	8	10,5
Talg	6	−	18	15	16
Paraffin, weich	2	+	58,5	54	56

Vf. bedauert, dafs das Oleorefraktometer von JEAN und AMAGAT nicht bessere Resultate für die Unterscheidung von Butter und Margarine liefere. (Analyst **20**. 134—35. [3/4.*] London.) HEFELMANN.

E. B. Kenrick, *Notiz über die Erkennung von Baumwollsamenöl in Schweinefett.* Vf. teilt mit, dafs nach seiner sechsjährigen Erfahrung das spektroskopische Verf. sich im allgemeinen nicht bewährt hat. Aus negativen Resultaten darf man nicht den Schlufs auf Abwesenheit von Cottonöl ziehen. Wenige Prozente des letzteren lassen sich bei Beobachtung in sehr dicker Schicht nur da erkennen, wo man ein wenig raffiniertes Öl zum Zusatz verwendet hat. (Analyst **20**. 136.) HEFELM.

W. Chattaway, F. H. Pearman und **C. G. Moor**, *Zusammensetzung einiger englischer Käsesorten.*

Bezeichnung	Fett	Wasser	Asche	Eiweifsstoffe
Port de Salut	36,2	31,3	4,6	26,5
Caerphilly	30,4	24,8	3,4	37,2
Culommier	24,1	37,8	4,1	24,6
Cleveland	35,0	38,0	3,4	27,7
Cambridge	47,1	32,1	4,4	24,6
Gorgonzola	33,2	33,5	3,5	37,8
Double cream	68,1	14,0	1,2	20,1
Camembert	33,2	35,0	2,9	34,6
Gervais	69,3	15,8	0,6	18,9
Wensleydale	33,3	28,3	3,7	27,2
Cheddar	30,5	37,7	3,9	29,0
Stilton	34,6	25,0	4,1	28,4

(Analyst **20**. 132—33. [3. April. London.*].) HEFELMANN.

Otto Hehner und **C. A. Mitchell**, *Eine neue thermische Methode zur Prüfung der Fette.* TENILLE, DE NEGRI und FABRIS u. a. erkannten bereits gewisse Beziehungen zwischen dem Erhitzungsgrad der Fette nach MAUMENÉ und der HÜBL'schen Jodzahl, ohne dafs es jedoch gelang, diese Beziehungen in einen scharfen zahlenmäfsigen Ausdruck zu bringen. Kaum mehr erreichte FAWSITT, der die H_2SO_4 beim MAUMENÉ-Verf. durch S_2Cl_2 ersetzte. Vff. fanden, dafs die Einw. von Br auf Fette augenblicklich verläuft und mit grofser Wärmeentwicklung verbunden ist. Um die Rk. zu mäfsigen, liefsen Vff. Br auf eine Lsg. der Fette in Chlf. oder Eg. einwirken. Zuerst wurde zur Rk. ein gewöhnliches Probierrohr benutzt, das in einem mit Baumwollwatte erfüllten Becherglase stand, und 1 ccm Br auf die Lsg. von 1 g Fett in 10 ccm Chlf. einwirken gelassen; später wurde das einfache Probierrohr durch ein DEWAR'sches Vakuumprobierrohr ersetzt, bei dem Wärmeverluste so gut wie ausgeschlossen sind. Br mufs genau, 1 ccm, abgemessen werden. Multipliziert man die Temperaturerhöhung mit 5,5, so erhält man bei den allermeisten Fetten Zahlen, welche den HÜBL'schen Jodzahlen sehr nahe kommen. Gröfsere Differenzen stellten sich nur bei Rüböl u. Leinöl heraus. Das Rüböl war alt, und beim Leinöl war jedenfalls kurze Versuchsdauer und geringer Jodüberschufs bei Bestimmung der HÜBL'schen Zahl in Anwendung gekommen. Das neue Verfahren scheint allein das zu leisten, was MAUMENÉ's und HÜBL's Verf. zusammen für die Analyse der Fette leisten. (Analyst **20**. 146—50. [5/6.* London.].) HEFELMANN.

A. Stift und **E. Petzival**, *Über die Klärung von Zuckerlösungen behufs Polarisation derselben.* Die Klärung mit Tannin ist noch heute in vielen Zuckerfabrikslaboratorien gebräuchlich, thut auch in manchen Fällen, wo Bleiessig und Alaun oder Thonerdehydrat ziemlich dunkelgefärbte Filtrate geben, sehr gute Dienste. Die häufig geforderte Beschaffung „optisch-inaktiven" Tannins ist oft schwierig. Vff. fanden bei einer solchen Gelegenheit jüngst von 14 untersuchten Tanninproben nicht eine brauchbare. Sie prüften alsdann, ob es möglich sei, aus den käuflichen „optisch-aktiven" Tanninsorten in leichter Weise optisch-inaktives Material herzustellen, das dieselben klärenden Eigenschaften besitzt, wie sie von dem ungereinigten Tannin gefordert werden. Sie unterzogen zwei Tanninsorten — 1. einer Reinigung durch w. W. und Ä. — 2. einer Reinigung durch NaCl und Essigäther. — 3. einer Reinigung durch Fällung mit Bleiessig und nachheriger Behandlung mit Ä. — Vff. kamen in allen Fällen zu unbrauchbaren Resultaten und fordern die endgültige Abschaffung der Klärung mit Tannin, empfehlen dagegen die Anwendbarkeit des salpetersauren Bleies zur Klärung und Entfärbung von Zucker- und Melasselösungen einer eingehenden Prüfung; die von den Verfassern mitgeteilten Verss. in dieser Richtung

gaben befriedigende Resultate. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. **24**. 480—91. Wien, chem.-techn. Ver. Stat. d. Zentr.-Ver. f. Rüb. z. Ind.) HAEFCKE.

Technische Chemie.

A. Stellwaag, *Entrahmungsversuche mit dem Alpha-Handseparator „Kolibri" des Bergedorfer Eisenwerkes.* Im Mittel von 25 Verss., bei denen zwischen 24,11 bis 56 kg Milch (im Mittel 47,02) bei Temperaturen von 35—37° C. entrahmt wurden, ergaben sich 8,08 kg Rahm (4,61—13,44 kg) und 38,91 kg Magermilch (19,32—42,30). Es entsprechen diese Zahlen durchschnittlich 17,18% Rahm und 82,56% Magermilch. Die Zeit der Entrahmung betrug im Mittel 40 Min. (21—46 Min.); in der Stunde wurden durchschnittlich 72,03 kg Milch entrahmt, wobei der Fettgehalt der Magermilch zwischen 0,10–0,39%, im Mittel 0,26% betrug. (Z. landw. Ver. Bayern; Milch-Ztg. **24**. 451—52.) PROSKAUER.

Th. Omeis, *Analyse eines durch Gefrieren konzentrierten Apfelweines.* Von 40 hl Apfelwein wurden 11 hl Eis genommen.

	Gefrorener Wein in 100 ccm. Gramme	Ungefrorener Wein desselben Jahrgangs in 100 ccm Gramme
Alkohol	6,73	5,51
Extrakt	2,700	2,252
Mineralstoffe	0,272	0,226
Phosphorsäure	0,0179	0,0128
Säure (Apfelsäure)	0,600	0,462
Glycerin	0,418	0,356
Zucker	0,339	0,260

(Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **2**. 202—3. 20/7.) HAEFCKE.

W. Mader, *Untersuchungen über die Zusammensetzung der Kuhmilch im Verlaufe der Laktationsperiode:* In Gegenden, wo das Kalben der meisten Kühe innerhalb einer begrenzten Zeit erfolgt, ist erfahrungsgemäfs die Ausbeute an Käse im Verlaufe des Jahres eine sehr schwankende, was vermutlich auf eine periodische Veränderung der Milch zurückzuführen sein dürfte. Der Grund hierfür liegt in der wechselnden Zus. der fettfreien Trockensubstanz, resp. der wechselnden Menge des darin enthaltenen Caseïns. Vf. bestimmte das Caseïn nicht direkt, sondern führte unter Benutzung der bei der Käserei verwendeten Milch, sowie der aus derselben hervorgegangenen Molke, event. durch Anwendung von Labfällung bei der zu untersuchenden Probe, wenn die Milch nicht für die Käserei bestimmt war, die Bestimmung von Caseïn und Albumin indirekt in der Weise aus, dafs — 1. die Trockensubstanz in der Milch, — 2. dieselbe in der daraus nach Labfällung erhaltenen Fl. A (Molke) und — 3. ebenso nach Erhitzen und Ausfällen des Albumins in der aus A erhaltenen Fl. B (Serum) bestimmt und die ausgefällten Proteïnkörper aus der Differenz der Bestimmungen berechnet wurden. Vf. fand, dafs der Caseïngehalt im Laufe eines Jahres beträchtlich schwankt, und zwar derart, dafs der niedrigste Gehalt in eine Zeit fällt, in welcher sich das Vieh noch in den Ställen befindet. Mit diesem Befund stimmt auch die Ausbeute an Käse überein. Neben der Schwankung des Caseïngehaltes geht eine solche im entgegengesetzten Sinne verlaufende des Milchzuckers einher, so dafs offenbar aus der Menge der fettfreien Trockensubstanz allein ein Schlufs auf die darin enthaltenen Bestandteile nicht gezogen werden kann. Des weiteren beschreibt Vf. seine Unterss. über die Fehlerquellen bei der Fettgehaltbestimmung

und die Kontraktion der Milch, das sog. RECKNAGEL'sche Phänomen. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **2**. 191—202. 20/7. Bolsward (Holland.) HAEFCKE.

H. C. Prinsen-Geerligs, *Ang-Khak, ein chinesischer Pilzfarbstoff zum Färben von Eßwaren.* Vf. macht interessante Mitteilungen über einen roten Farbstoff, welcher von China nach Japan eingeführt wird und zum Färben von Getränken und Eßwaren dient. Derselbe wird von den Chinesen durch die Vegetation eines Pilzes auf gekochtem Reis produziert. Wie WENT feststellte, gehört dieser Pilz, dessen Reinzucht ihm gelungen, zu der Gruppe der Telebolae-Gattung, und Spezies sind noch nicht beschrieben. Er vegetiert auf jeder Art kohlenhydrathaltiger Nährböden und konsumiert alle Arten phosphorhaltiger Nahrung, außer Nitriten. Die rote Farbe tritt nur bei Anwesenheit von Sauerstoff auf. Bei der Herstellung des Farbstoffes auf Reis wenden die Chinesen einen geringen Zusatz von arseniger S. an. Wie sich zeigte, dient derselbe dazu, um andere Pilze und Bakterien fernzuhalten. Thatsächlich erfüllt dieser Zusatz seinen Zweck vollständig, während der Ang-Khak-Pilz in keiner Weise dadurch geschädigt wird. Außerdem scheint der fertige Farbstoff mit einem flüchtigen Öl, Senf- oder Knoblochöl „parfümiert" zu werden. Er kann dem Ang-Khak mit A. oder Chloroform entzogen werden; beim Verdunsten bleibt ein firnisartiger Rückstand. Derselbe ist mit roter Farbe lösl. in Methyl-, Äthylalkohol, Ä., Chlf., Eg., Aceton, Methylacetat, swl. in W. und verd. SS., unl. in Bzl., Petroleumäther, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff und Glycerin, konz. Schwefels. löst mit brauner Farbe; W. fällt den Farbstoff unverändert aus. Alkalien zers. ihn allmählich. Durch Fällung aus verd. ammoniakalischer Lsg. mit S. kann man ihn reinigen. Reduktionsmittel, sowie Chlor, entfärben die Lsgg. H_2S entfärbt auch, doch tritt die rote Farbe an der Luft wieder auf. Der Farbstoff ist stickstofffrei und scheint ein Anthrachinonderivat zu sein. (Sehr merkwürdig wäre in diesem Fall der niedrige F. 50°. Der Ref.) Das Färbevermögen ist sehr intensiv. Vf. vermutet, daß die Chinesen den Farbstoff, außer zum Färben von Kuchen, Broten und Fischen auch zu Weinfälschungen verwenden, und giebt einige Rkk. an, mittels deren man Zusätze von Ang-Khak erkennen kann. (Chem.-Ztg. **19**. 1311—12. 17/7. Ragok-Tegal. Java.) MEYER.

Schilling, *Praktische Erfahrungen bei der Carburierung des Leuchtgases mit Benzol.* Nach des Vfs. Bericht hat man mit der Carburierung des Leuchtgases mit Benzol im Betriebe der Münchener Gaswerke sehr günstige Erfahrungen gemacht. Es war möglich, die Gasausbeute aus den Gaskohlen sehr weit zu treiben, und die Temperatur der Generativöfen möglichst hoch zu halten, so daß mit einer Gasausbeute bis zu 32 cbm aus 100 kg Kohle gerechnet werden konnte. Die hierdurch etwas reduzierte Leuchtkraft des Rohgases wurde mit Benzol leicht ausgeglichen. Mit gutem Erfolg wurde zum Wecken der Wiederbelebung der Reinigungsmasse ein Zusatz von 1% Luft zum Gase angewendet. Der hierdurch bewirkte geringe Ausfall in der Leuchtkraft konnte ebenfalls leicht durch Benzol ausgeglichen werden. Im Durchschnitt waren trotz dieser Einbußen an Leuchtkraft höchstens 10 g Benzol pro 1 cbm Gas erforderlich, um die vorgeschriebene Leuchtkraft zu erreichen. Vf. empfiehlt die Benzolcarburation namentlich den Anstalten, welche zu den Fundorten der Zusatzkohlen ungünstiger liegen als München und deshalb für die Aufbesserung des Gases höhere Kosten anwenden müssen. (J. f. Gasbel. **38**. 457—58.) MEYER.

H. Bunte, *Vorläufige Mitteilung über wissenschaftliche Untersuchungen aus dem chemisch-technischen Institute der Technischen Hochschule Karlsruhe.* 1. *Über die Verbrennungsprodukte von Gasflammen.* Die Entscheidung der viel ventilierten Frage, ob die Leuchtflammen unter normalen Verhältnissen Prodd. unvollkommener Verbrennung (Kohlenoxyd) erzeugen und dadurch gesundheitsschädlich wirken, wird

durch genaue Analyse der Verbrennungsgase von Flammen verschiedener Brenn- konstruktionen zu entscheiden gesucht. Zunächst konnte festgestellt werden, d die Luftausnutzung bei mit Cylinder brennenden, geschlossenen Flammen (an d Rufsgrenze untersucht) eine relativ vollständige ist, wie folgende Tabelle zeigt:

Brenner	Zusammensetzung der Verbrennungsg		
	CO_2	O	N
Argandbrenner 5	11,1%	3,8%	85,1%
Petroleumlampe	9,9%	7,3%	82,8%
Petroleumlampe mit Brennscheibe . .	9,6%	7,9%	82,5%

Beim Auergasglühlicht wurden sogar in einem Abstande von 5 mm über d Aufhängestelle des Strumpfes nur 0,3% Sauerstoff gegen 12,6% CO_2 gefunden. Aufserdem wurden quantitative Verss. im gröfseren Mafsstabe ausgeführt, bei denen die Verbrennungsgase zunächst durch Absorption von CO_2 und H_2O befreit wurden u. sodann die etwa noch vorhandenen unvollständig verbrannten Gase durch glühendes Kupferoxyd vollkommen verbrannt und dann zur Wägung gebracht wurden. Es zeigte sich, dafs bei sämtlichen untersuchten Brennern (verschiedene Auerbrenner zum Teil mit verletztem Gewebe, Argandbrenner, gewöhnl. Hohlkropfschnittbrenner und Petroleumrundbrenner) die gefundenen Gewichtszunahmen an der Grenze d Beobachtungsfehler liegen, dafs also die Verbrennung eine vollkommene ist.

Es wurden ferner Heizflammen, die in dieser Beziehung überhaupt noch nic untersucht worden sind, auf ihre Verbrennungsprodd. geprüft, in der Weise, d man ein beständig von kaltem W. durchströmtes Gefäfs mit flachem Boden über d zu untersuchenden Gaskocher stellte und die Verbrennungsgase unter einem v Gefäfs nach unten dachartig abstehenden Blechstreifen aufsammelte und von da a saugte. Es wurden zwei deutsche (I. und II.) und zwei französische (III. und IV. Gaskocher mit folgendem Resultate untersucht:

	Gasluftgemisch		CO_2-Gehalt der Verbrennungsgase	Unverbrannte Gase als CO gerechnet
	Gas	Luft		
Gaskocher I . .	23,9%	76,1%	8,0%	0,029%
„ II . .	25,8 „	74,2 „	7,2 „	0,072 „
„ III . .	40,0 „	60,0 „	7,4 „	0,468 „
„ IV . .	48,5 „	51,5 „	7,8 „	0,546 „

Brenner I und II zeichnen sich also vor III und IV sehr aus. Bei letzteren ist die Luftbeimischung zu gering. Dieser Einfluſs geringerer oder stärkerer Luftbeimischung wurde dann noch vergleichsweise an einem regulierbaren Bunsenbrenner festgestellt. Bei 7 Glühlichtbrennern verschiedener Konstruktion betrug die Luftbeimischung mindestens 70%. (Bei 80% wird die Mischung explosiv.)

2. Untersuchung verschiedener Gasglühlichter. Die Verss. erstreckten sich auf 16 verschiedene Fabrikate von Glühlichtbrennern u. bezogen sich auf Feststellung der Leuchtkraft, sowie des Gasverbrauches bei einer Brenndauer bis zu 100 Stunden (von acht Brennern waren nur vier 1000 Stunden lang, wenn auch unter erheblicher Verminderung der Leuchtkraft, brauchbar; die anderen versagten nach 350—600 Stunden). Die Resultate sind in Tabellen und Kurven übersichtlich dargestellt. — In Bezug auf Leuchtkraft, Dauerhaftigkeit und Gleichmäfsigkeit verdient der Original-Auerbrenner immer noch die erste Stellung.

3. Zur Carburationsfrage. Das von BUNTE auf Grund seiner Verss. zum Carburieren des Leuchtgases empfohlene Bzl. ist schon mehrfach mit Erfolg in der Praxis angewandt worden, u. zwar ist der Verbrauch im Grofsen noch ökonomischer, als es die Laboratoriumsverss. erwarten liefsen. Diese Verss. waren mit „Gasrest", d. h. entleuchteten, von Äthylen und Benzol befreiten Gas, also einem Gemisch von Wasserstoff, Methan und Kohlenoxyd angestellt wordeu. Vf. hat nunmehr die Einwirkung von Benzol und Toluol einerseits, von Pentan und Hexan andererseits auf Wassergas und auf die Komponenten desselben (CO und H) prüfen lassen. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Untersuchtes Gas	Verbrauch von Carburationsmittel für ein Hefnerlicht und Stunde			
	Aromatischer KW-stoff		Paraffine	
	Benzol	Toluol	Pentan	Hexan
Wasserstoff	0,96	1,08	3,67	3,43
Kohlenoxyd	1,31	1,26	5,64	5,11
Wassergas	1,09	1,00	4,64	3,84

Der Aufwand an Carburationsmitteln für Wassergas ist demnach bedeutend gröfser, als für Steinkohlengas (ca. dreimal so grofs). Ferner ergiebt sich, dafs sich die aromatischen Kohlenwasserstoffe viel besser zum Carburieren eignen, wie die Paraffine. Wie die Erfahrung lehrt, kann man jedoch die Leuchtkraft derselben durch sogen. „Fixierung" oder „Überhitzung" steigern, wie auch Verss., bei denen Wasserstoff und Wassergas mit Pentan beladen auf 600° erhitzt wurden, bestätigten. Hierbei tritt eine Zerlegung der Kohlenwasserstoffe unter Volumvermehrung ein. Nähere Verss. über die Natur derselben sind noch im Gange. (J. f. Gasbel. **38**. 449—55. [Juni.] Karlsruhe. Chem.-techn. Institut d. Techn. Hochsch.) MEYER.

Litteratur.

Romocki, S. J. von, Geschichte der Explosivstoffe. I. Geschichte der Sprengstoffchemie, der Sprengtechnik und des Torpedowesens bis zum Beginn der neuesten Zeit. Mit einer Einführung von Dr. Max JÄHNS, Oberstlieutenant a. D. gr. 8°. VI. und 394 SS. Mit vielen Reproduktionen aus alten Handschriften, Malereien, Stichen etc. Berlin. ROBERT OPPENHEIM 1895. Preis broch. 12 M (geb. 14,50 M).

Das vorliegende Werk, eines der fesselndst geschriebenen der jüngsten Zeit, führt uns nicht nur ein Stück Geschichte der Chemie, und zwar eines besonderen Gebietes derselben vor, sondern besitzt auch unstreitig einen allgemeinen historischen Wert; es beschreibt gewissermafsen das Vorwärtsschreiten auf einem spez. Kulturgebiete, nämlich der Sprengtechnik, namentlich wenn wir ihre friedliche Anwendung in Betracht ziehen. Der Anbruch der „neuesten Zeit", welcher auf dem hier uns beschäftigenden Gebiete durch die Namen LAVOISIER, BUSHNELL, FULTON charakterisiert ist, hat gewaltige Umwälzungen hervorgebracht, welche keineswegs ohne Einfluls auf Gewerbe u. Industrie bleiben konnten. Vieles jedoch, was wir zu den Errungenschaften dieser neuesten Zeit zu rechnen pflegen, ist nach den Ermittelungen und Quellenstudien des Vfs. viel älteren Datums. Wir erfahren z. B., dafs der Torpedo viel älter ist, als das Geschütz und das Gewehr, und dafs man durch Nitrierung organischer Stoffe bereits im Anfange des 15. Jahrhunderts Explosivstoffe herzustellen verstand. Besonders lehrreich sind die Kapitel über Kriegsfeuer bis zur Einführung des Salpeters, über die ersten Explosivstoffe, ferner das Feuerbuch des MARCUS GRAECUS und in KONRAD KYESERS „Bellifortis" (14. Jahrhundert), in welchem letzteren bereits Repetiergeschütze be-

schrieben und abgebildet sind. Es ist unmöglich, auch nur den Inhalt dieses ... interessanten und äufserst lehrreichen Buches in einer Kritik anzudeuten. Die ... Handschriften etc. wiedergegebenen Reproduktionen tragen viel zu dem Werte ... Buches bei, das sich durch eine besondere Sorgfalt seiner Ausstattung noch ... dem auszeichnet.

Schlesinger, Hermann, Dr. med. u. prakt. Arzt in Frankfurt a. M., u. ... Dr. **H.**, vereid. Chemiker, Grundzüge der Ernährung des gesunden ... kranken Menschen. Gemeinfafslich dargestellt. kl. 8°. 60 SS. Frankfurt a. ... H. Bechhold 1895. Preis 1 Mark.

Das vorliegende Schriftchen bezweckt, gemeinfafslich die Lehre der Ernäh... weiteren Kreisen, in erster Linie dem „kleinen Mann" zugänglich zu machen. ... sondere Berücksichtigung findet die Zubereitung der Krankenkost. Nach einer ... lehrung über die Ernährung und einem kurzen Überblicke über die Beschaffe... der einzelnen Nahrungs- und Genufsmittel folgt eine Aufzählung von Kochrez... unter Zugrundelegung der von dem Verein für Haushaltungsschulen in Frankfurt ... angewandten. Die Krankenkost, diätetische Präparate und ein Anhang, enthal... eine Zusammenstellung von Gerichten für das ganze Jahr unter Anführung ... Preises, schliefsen das Büchlein, welches als ein guter Wegweiser für die ratio... Ernährung im Hause angesehen werden darf.

Borchers, Dr. W., Elektrometallurgie. Die Gewinnung der Met... unter Vermittelung des elektrischen Stromes. Zweite vermehrte und ... besserte Auflage. I. Abteilung, mit 87 Textabbildungen. 159 SS. Braunschweig ... Harald Bruhn. Preis 6 Mark.

In der Einleitung giebt Vf. einen kurzen anschaulichen Überblick über die t... retischen Grundlagen der Elektrometallurgie u. die elektrischen Mafseinheiten. ... weitere Inhalt der ersten Abteilung umfafst die Metalle: Mg, Li, Be; Na, K; ... Sr, Ba, Erdalkalicarbide; Al, Ce, La, Di. Nach kurzer Besprechung des Vorkom... der Eigenschaften und der technischen, bezw. wissenschaftlichen Bedeutung w... unter Angabe der Litteratur für jedes Metall nicht nur die wirklich ausgefüh... elektrometallurgischen Prozesse erörtert, sondern auch eine grofse Anzahl von ... schlägen und Patenten, welche nicht über den Entwurf hinaus gekommen ... Kritisch werden die prinzipiellen Fehler u. Unmöglichkeiten, sowie die verbesser... bedürftigen Punkte der Methoden u. Apparate beleuchtet, wodurch das Buch ei... seits sehr anregend wirkt, andererseits dem Leser gute Direktiven giebt zur B... teilung des Wertes neu an ihn herantretender Verfahren und Konstruktionen. ... Abbildungen unterstützen den Text aufs beste durch sorgfältige und übersichtl... Ausführung. Vielleicht hätte sich hier und da, insbesondere beim Aluminium, d... Beibringen von Zahlenmaterial über Fabriksbetrieb, Produktion und Konsum ... Metalle das Bild von der heutigen Entwicklungsphase der Elektrometallurgie ... vervollständigen lassen. T...

Patente.

A. Kumpfmiller, Höchlingsen, und **E. Schultgen**, Iserlohn, *Eindicken ... Sulfitcelluloseablaugen.* Die von den Kiesöfen kommenden heifsen Röstgase wer... in einem Rieselturme der zu verdampfenden, nicht neutralisierten Sulfitablauge ... gegengeführt, wodurch die in letzterer an Kalk gebundene schweflige S. durch die ... den Röstgasen enthaltene Schwefels. freigemacht wird. Die ablaufende heifse La... wird dann in einem Vakuumapparat weiter verdampft, wobei zur Erzeugung ... Vakuums ein mit Kalkwasser gespeister Einspritzkondensator oder zwei Einspr... kondensatoren, von denen der eine mit Kühlwasser, der andere mit Kalkwasser ... speist wird, zur Bindung der mit dem Brodem entweichenden schwefligen S. verwen... werden. (Patentbl. **16**. 493. DRP. 81 338. 10/7. 94.)

Schlufs der Redaktion: den 28. Mai 1895.

Chemisches Central-Blatt.

1895 Band II. Nr. 9. 28. August.

Allgemeine und physikalische Chemie.

James Young und **Charles R. Darling**, *Eine Methode, um Gase für spektroskopische Untersuchung in Vakuumröhren überzuführen* (Fig. 40). An das Geifslerrohr wird seitlich der Arm *A* eines kapillaren Dreiweghahnes angeschmolzen, *C* wird mit der Luftpumpe verbunden und *B* durch einen Quecksilberverschluſs mit dem Rohr *D*, welches das Gas enthält, mit welchem das Geifslerrohr zu füllen ist. Man verbindet *C* mit *A*, evakuiert das Geifslerrohr, schlieſst *E*, verbindet *C* mit *B* und evakuiert *B*, öffnet *E*, läſst das Gas in das Geifslerrohr treten, evakuiert dieses, läſst nochmals das Gas eintreten und evakuiert, bis das gesuchte Spektrum hervortritt. Der Rest des Gases kann ohne Verlust und Verunreinigung wieder gesammelt werden. (Eine ganz ähnliche Anordnung wurde von RAMSAY, COLLIE und TRAVERS bei den Unterss. über Helium angewendet. Ref.) (Chem. News **72**. 39. 26/7.) BODL.

Arthur Michael, *Zur Schmelzpunktsbestimmung von hochschmelzenden und sogenannten unschmelzbaren organischen Verbindungen.* Unter Verwendung zweier Verff., nämlich des Eintauchens der zu untersuchenden Probe in ein vorher erhitztes Bad und der Schmelzpunktsbestimmung im zugeschmolzenen Röhrchen bestimmt Vf. die folgenden FF. *Fumarsäure* schm. im zugeschmolzenen Rohr, in ein auf 282° vorgewärmtes Bad gebracht, bei 287—288°. *Dibrombernsteinsäure* schmilzt im geschlossenen Rohr bei 255—256°, eingetaucht bei 255° erst bei 260—261°. *Mellithsäure* schm. im geschlossenen Röhrchen bei 286—288°. *Chloranilsäure*, in ein auf 278° vorgewärmtes Bad gebracht, schm. bei 283—284°. *Asparagin* schmilzt im geschlossenen Röhrchen bei 226—227°, bei 226° eingetaucht erst bei 234—235°. *Asparaginsäure*, im geschlossenen Rohr in ein auf 269° vorgewärmtes Bad getaucht, schm. bei 270—271°. *Theobromin* zeigt im geschlossenen Röhrchen F. 329—330° u. E. 319 bis 320°. *Oxamid*, bei 410° in geschlossener Kapillare eingetaucht, schm. bei 417 bis 419°. *Indigblau*, im geschlossenen Rohr in ein auf 385° erwärmtes Bad eingeführt, schm. bei 390—392° unter Zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1629—33. 29/7. [6/7.] TUFT's College. Mass. U. S. A.) FROMM.

E. Wiedemann, *Über chemische und Leuchtwirkungen der Kathodenstrahlen.* Kathodenstrahlen oder ihnen verwandte Gebilde (Glimmlichtstrahlen) treten auf, wenn an der Grenze zweier Medien, von denen das eine ein verd. Gas ist, schnelle Potentialschwankungen stattfinden, gleichgültig, ob das zweite Medium ein Metall oder ein Dielektrikum ist. In gleicher Weise erscheinen sie an verschieden konstituierten Teilen desselben Gases, an der Grenze von dunklem Raum und Glimmlichtschicht, an Verengungen einer Röhre etc. Durch Kathodenstrahlen werden in zahlreichen Körpern der verschiedensten chemischen Konstitution chemische Prozesse und Lichtentwicklung hervorgerufen. Die Lichtentwicklung kann bedingt sein 1. dadurch, daſs die auffallende Energie der Kathodenstrahlen Schwingungsenergie der Moleküle erregt; 2. dadurch, daſs die auffallende Energie durch Umlagerungen in den Molekülen neue physikalische Modifikationen (beim Se) oder ganz andere Substanzen (bei Ag-Salzen) erzeugt. Diese umgewandelten Körper verwandeln sich in die ursprünglichen

zurück oder reagieren mit dem O der Luft. Sind die chemischen Prozesse … Lichterscheinungen begleitet, so liegt Chemielumineszenz vor. Durch die … lichtung ist bei der Umlagerung die potentielle Distanzenergie der Atome ver… und die Atome sind durch Hemmungen in der neuen Lage festgehalten worden. … schwachen Hemmungen kehren die Atome allmählich von selbst unter Lichtemis… lung in die ursprüngliche Lage zurück; bei starken Hemmungen müssen diese … äufsere Einflüsse, z. B. Erwärmung, gelockert werden (Thermolumineszenz). … vor kurzem wurde für phosphoreszierende und fluoreszierende Körper auf Grund … Unterss. von Ed. Becquerel ein rein physikalischer Vorgang angenommen. Unt… des Vfs. über die Balmain'sche Leuchtfarbe, Arbeiten von Pictet und Altsch… sowie Verss. des Vfs. in Gemeinschaft mit Schmidt über phosphoreszierende K… haben ergeben, dafs hier die Lichtemission durch chemische Prozesse veranlafst …

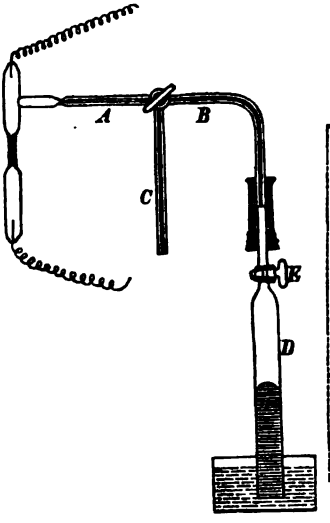


Fig. 40.

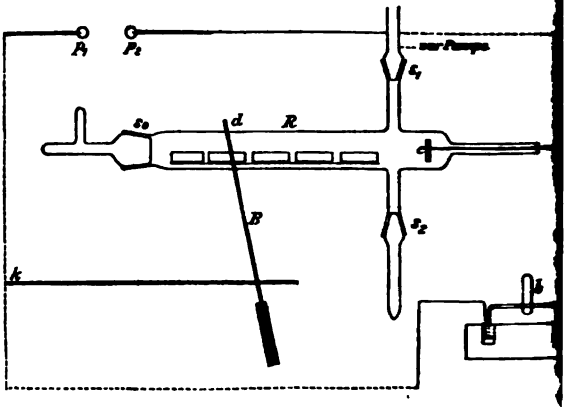


Fig. 41.

Da zur Erzeugung stark physiologischer Lichtwirkungen sehr geringe Ene… mengen hinreichen, während bei chemischen Prozessen sehr grofse Energieme… sich bethätigen, so ist es natürl ch, dafs schon ganz geringe Zusätze zu einer an… nicht leuchtenden Substanz dieselbe zu hellem Leuchten befähigen, z. B. Zusatz … Mn, Bi, Cu zu CaS, von $MnSO_4$ zu $ZnSO_4$ u. $CaSO_4$. Hierbei sind die Spuren … durch die Zusätze neu entstandenen Verbb. die Träger der Leuchtfähigkeit. Au… durch chemische Rkk. läfst sich eine durch chemische Umsetzung bedingte Li… emission erkennen: 1. Durch die Art des Abklingens des erregten Lichtes; … einer ursprünglichen Erregung folgt auf schnell abklingende Helligkeit eine lang … haltende, fast konstante Lichtemission (Balmain'sche Leuchtfarbe). — 2. Durch … Thermolumineszenz; nach einer Belichtung, bei welcher der Körper gar k… Lichtemission gezeigt, oder nach welcher das Licht des Körpers vollkommen … teilweise erloschen ist, erfolgt helles Aufleuchten, sobald der Körper erwärmt wird.

Vff. bediente sich bei Verss. über Erregung durch Kathodenstrahlen des A… Fig. 41. Die Kathodenstrahlen werden in dem Rohr *R* erzeugt; *e* ist die eine E… trode, die andere entsteht unter dem mit isoliertem Griff versehenen, auf dem … lierten Metallstab *k* verschiebbaren Cu-Draht *d*. Unter *d* wird ein Stanniolblatt … legt. Die Elektroden werden mit den Polen p_1 und p_2 einer 20-plattigen Töpl…

Influenzmaschine verbunden. Rohr und Metallstab werden in einen Holzkasten eingeschlossen, in dem einige Schalen mit Leinöl zur Absorption des in gröfserer Menge entwickelten O_3 befindlich. Die Elektroden sind noch mit zwei in einem Paraffinblock stehenden Hg-Näpfchen verbunden, welche nach Einsenkung des Metallbügels *b* Kurzschluſs herbeiführen. Untersucht wurden aufser den im Handel vorhandenen phosphoreszierenden Körpern reine Salze u. Salze mit kleinen, bestimmten Zusätzen. Lichtentwicklung mit gleichzeitiger, durch Farbenänderung angezeigter chemischer Rk. ohne deutliche Thermolumineszenz zeigten viele Ag-, Cu- u. Pb-Salze. Die Farbe des ausgesandten Lichtes änderte sich in hohem Grade mit der Temperatur, bei CuJ_2 bis —80° purpurn, bei gewöhnlicher Temperatur blau. Die von GOLDSTEIN auf physikalische Modifikationen zurückgeführte Kathodolumineszenz und Thermolumineszenz bei Alkalisalzen beruht auf Bildung von Subchloriden, die sich auch unter Lichterscheinung in W. lösen. In vielen Fällen wird durch die Kathodenstrahlen zunächst chemische Wirkung erregt; ist der dabei entstandene, durch seine Rückverwandlung Licht gebende Körper stabil, so thermolumineszient er noch nach Monaten. Die Kathodolumineszenz des festen und geschmolzenen Anthracens, Naphtalins und Retens stimmt in der Farbe mit neu aufgefundenen Verbindungsspektren ihrer Dämpfe überein, ein Hinweis, daſs nicht allein chemische Vorgänge das Leuchten bedingen. Die chemische Wirkung der Kathodenstrahlen auf Salze ist vielleicht eine Trennung der Ionen, durch Wiedervereinigung derselben wird dann das Licht erregt. Die dem NaCl analogen Verbb. entlassen unter dem Einfluſs der Kathodenstrahlen oder des Lichtes des elektrischen Flammenbogens das negative Ion Cl. (Ztschr. Elektrotechn. u. Elektrochemie **1895**. 155—59. 20/7. [7/6.*].) SCHMITZ-DUMONT.

E. Wiedemann, *Über eine neue in Funken und elektrischen Entladungen enthaltene Art von Strahlen (Entladungsstrahlen).* Wird zwischen eine durch Strahlung des elektrischen Funkens zur Lichtemission erregbare Substanz u. den Funken eine Platte eines durchsichtigen, das Ultraviolett absorbierenden Dielektrikums geschaltet, so tritt vollkommene Vernichtung der erregenden Funkenwirkung ein. Zur Entscheidung, ob die Erregung nur durch ultraviolettes Licht oder durch andere der elektrischen Entladung eigenartige Strahlungsbewegungen bedingt sei, wurden verschiedene Substanzen auf einem Kupfer- oder Glimmerblatte ausgebreitet erhitzt, bis sie kein Licht mehr aussandten, dann zur Hälfte mit einer Quarzplatte (0,3 mm dick, läſst Strahlen bis $\lambda = 180$ durch) oder einer Flufsspatplatte (bis $\lambda = 100$ durchlässig) bedeckt und einige Zeit der Wirkung von 2—4 cm von der Substanz entfernt überspringenden Funken ausgesetzt. Diese Luftschicht von 2—4 cm absorbiert das äufserste Ultraviolett vollständig. Wurden nun die Substanzen im Dunkeln erhitzt, so leuchteten bei den meisten sowohl die bedeckt wie die unbedeckt gewesenen Stellen, hier trat also sicher auch Erregung durch das Ultraviolett ein. Vollkommene Dunkelheit an den bedeckt gewesenen und groſse Helligkeit an den unbedeckten Partien zeigte sich jedoch bei $CaSO_4 + xMnSO_4$, $CaCO_3 + xMnCO_3$, $Na_2SO_4 + xMnSO_4$ (x ist ein kleiner Bruch) und bei Phosphorit. Es ist hiernach in den Funken eine besondere Art von Strahlen enthalten, welche den Flufsspat nicht zu durchsetzen vermögen und erregend wirken. Diese Strahlen fanden sich auch in den Entladungen unter niederem Druck. Durch den Magnet werden sie nicht beeinflufst und sind als den Kathodenstrahlen verwandt anzusehen. (Ztschr. Elektrotechn. u. Elektrochemie **1895**. 159—62. 20/7. [7/6.*].) SCHMITZ-DUMONT.

F. M. Raoult, *Über die osmotischen Erscheinungen, die zwischen Äther und Methylalkohol bei Anwendung verschiedener Diaphragmen auftreten.* Zwei Metallcylinder liefsen sich dicht aufeinander schrauben, während eine poröse Wand die Trennungsfläche der in ihnen enthaltenen Fll. bildete, deren Diffusion untersucht werden sollte; jeder Cylinder war mit einer Manometerröhre versehen. Als als poröse Wand ein Stück Schweinsblase angewandt und die Diffusion von Äther

gegen Methylalkohol untersucht wurde, fand immer Druckzunahme auf Seiten des Äthers statt und eine gleiche Druckabnahme auf Seiten des Methylalkohols. A in ein Gemisch aus $^1/_5$ Äther und $^4/_5$ Methylalkohol diffundierte reiner Methylalk und ein Gemisch aus $^4/_5$ Äther und $^1/_5$ Methylalkohol diffundierte in reinen Äth Es ist das Verhalten also ein solches, als wenn die Schweinsblase für Äther und lässig, für Methylalkohol durchlässig wäre. Genau die umgekehrten Erscheinu treten auf, wenn man eine Membran aus vulkanisiertem Kautschuk zur Trenn der Fll. benutzt. Hier findet immer Druckzunahme auf Seiten der an Methylalk reicheren Fl. statt, so dafs es scheint, als wenn der Kautschuk für den Ä. dur lässig, für den Methylalkohol undurchlässig wäre. Die Messungen des Druckes bie Schwierigkeiten, die noch nicht überwunden sind. In einem Falle, als reiner Ä. u einem Gemisch gleicher Volume Ä. und Methylalkohol durch vulkanisierten Ka schuk getrennt wurde, welcher durch zwei Platten unglasierten Porzellans festgeha war, stieg auf Seiten der Mischung aus Methylalkohol u. Ä. der Druck auf 50 At ohne dafs die Geschwindigkeit der Osmose abnahm, als das Manometer zerbr C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 187—89. [22/7.*].) BODLÄNDER.

Berthelot, *Abhandlung über die Thermochemie der Kohlenwasserstoffe.* Der V zieht aus den früher mitgeteilten Beobachtungen über die direkt gemessene oder a den Verbrennungswärmen gemessene Bildungswärme der KW-stoffe und ihrer D vate Schlüsse allgemeiner Natur. Den Berechnungen werden die Beobachtung Vf. und seiner Schüler und von STOHMANN zu Grunde gelegt. Es wird besproch die Bildung der KW-stoffe aus den Elementen, die Verb. der ungesättigten KW-st mit Wasserstoff, die Verb. der KW-stoffe mit einander einschliefslich der Polym sation, die Substitutionen zwischen Wasserstoff und den KW-stoffen der Fettreihe der aromatischen Reihe, die Verbb. der KW-stoffe mit Chlor und Brom, mit Oxysäuren, mit Sauerstoff, mit Sauerstoff und W., mit Chlorwasserstoff und Br wasserstoff, die Substitution des Wasserstoffes der KW-stoffe durch Chlor, Brom Jod, Metalle, Sauerstoff, die Elemente des Wassers und durch die Nitrogru (Ann. Chim. Phys. [7.] **5**. 493—567. August.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

Elbs, *Einige Versuche mit Überschwefelsäure.* Um die Bildung der freien Üb schwefels. und ihres K-Salzes zu demonstrieren, benutzt Vf. den App. Fig. 42. D weite Probierglas P ist mit dem Elektrolyt gefüllt; die Anode A, ein Platindra ist zum gröfsten Teile von dem Glasrohr G u schlossen; die Kathode a wird durch die Platindra schlinge k gebildet. Das trichterförmig erweit Rohr R fängt die bei A entwickelten Gasblasen a und verhindert, dafs die Fl. durch dieselben zur K thode gehoben wird. Der ganze App. steht in ein Becherglase mit k. W. Als Stromdichte eignen si 100 A. auf 1 qdm. Anodenfläche. Mit H_2SO_4, D. 1, beschickt giebt der App. mit 2 A. Stromstärke na fünf Minuten in der Anodenflüssigkeit die Rkk. d Überschwefels. Mit kalt gesättigter Lsg. von K_2S in verd. H_2SO_4, D. 1,3, gefüllt und mit 2 A. ele trolysiert liefert der App. binnen 10 Minuten im u teren Teile des Gefäfses ein dichtes Haufwerk v krystallisiertem K-Persulfat. Abscheidung des Ammonsalzes fordert weit länge Zeit. Auch die Umwandlung von Kobalto- in Kobalti-Salz läfst sich in dem Ap

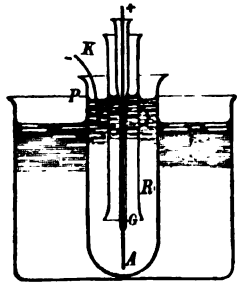


Fig. 42.

zeigen. Giebt man kalt gesättigte Lsg. von $CoSO_4$ in verd. H_2SO_4, D. 1,2, in das Gefäfs u. arbeitet mit 2 A., so färbt sich die Anodenflüssigkeit in 10 Minuten durch braun und blauviolett in rein dunkelgrün.

Beiläufig wird bemerkt, dafs die von DARRIEUS und SCHOOP (**95**. I. 522) angenommene Theorie der Bleiakkumulatoren nicht haltbar ist, da die auch im Akkumulator vorhandene Lsg. freier Überschwefels. in viel verd. H_2SO_4 nicht im Stande ist, PbO_2 zu bilden. PbO_2 wird durch Überschwefels. nur in annähernd neutraler Lsg. erzeugt (**95**. I. 579). (Z. f. Elektrotechnik u. Elektrochemie **1895**. 162 u. 63.)

SCHMITZ-DUMONT.

P. Phillips Bedson und **Saville Shaw**, *Über das Vorkommen von Argon in den im Steinsalz eingeschlossenen Gasen.* Die aus dem Steinsalzlager von Tees bei Middlesbrough aufsteigende Soole braust über Tage auf und entläfst dabei ein fast ausschliefslich aus Stickstoff bestehendes Gas. Durch elektrische Entladungen in Ggw. von Sauerstoff und Kalilauge wurde der Stickstoff zur Absorption gebracht; es hinterblieben 1,24% Argon. Daraus, dafs derselbe Gehalt sich im „Stickstoff" der Luft findet, wollen die Vff. folgern, dafs schon zur Zeit der Ablagerung der Steinsalzlager das Verhältnis von Stickstoff zu Argon in der Luft dasselbe war wie jetzt. Die Zus. der in der Soole gelöst bleibenden Gase ist noch nicht festgestellt. (Chem. News **72**. 48. 26/7.; London Chem. Soc. Ind. [20/7.*].) BODLÄNDER.

Berthelot, *Über das Schmelzen der Kieselsäure während der Explosion des Dynamits.* In einem geschlossenen Cylinder von 27 ccm Durchmesser und 4,92 Meter Länge waren 1,50 Kilo Dynamit zur Explosion gebracht worden. Der Anfangsdruck betrug an dem der Ladung nächsten Ende 70—80 Atmosphären, am entgegengesetzten Ende 200 Atmosphären, der bleibende Druck betrug 35—40 Kilo. Das Dynamit hatte etwa $^1/_{200}$ des Hohlraumes erfüllt. Nach dem Öffnen fand sich in dem Rohr die Kieselsäure des Kieselguhrs in geschmolzenem Zustande, teils in farblosen Kügelchen, teils in gröfseren blasigen Massen. Abgesehen von mechanischen Verunreinigungen durch Metalloxyde enthielt die geschmolzene Masse nur sehr geringe Beimengungen von Eisenoxyd, Thonerde und Kali, so dafs das Schmelzen der Kieselsäure nicht auf deren Ggw. zurückgeführt werden kann. (Ann. Chim. Phys. [7.] **5**. 573—74. August.) BODLÄNDER.

K. Olszewski, *Bestimmung der kritischen Temperatur und des Siedepunktes des Wasserstoffes.* Der Vf. hat (**95**. I. 584) gezeigt, dafs bei der plötzlichen Ausdehnung stark abgekühlter, komprimierter Gase dieselben momentan flüssigen Zustand annehmen, und dafs der Flüssigkeitsnebel genau beim kritischen Druck eintritt. Es wurde auf diesem Wege der kritische Druck des Sauerstoffes und Äthylens übereinstimmend mit den auf anderem Wege ermittelten Werten gefunden, und für den Wassertoff ergab sich der kritische Druck zu 20 Atmosphären. Der Vf. hat die Temperatur des Flüssigkeitsnebels des Wasserstoffes mit Hilfe eines Platinwiderstandthermometers bestimmt. Es diente hierbei ein Platindraht von 0,025 mm, der mehrfach um Ebonit oder Glimmer gewickelt war, zur Messung der Temperatur aus dem Widerstande. Das Widerstandsthermometer wurde mit Hilfe eines Wasserstoffthermometers bei der Temperatur des schm. Eises, eines Gemisches von Kohlensäure u. Ä. und des unter Atmosphärendruck und bei 15 mm siedenden Sauerstoffes geaicht. Es entsprach 1° des Wasserstoffthermometers zwischen 0 und —78,2° 2,557 Ohm, zwischen —78,2° und —182,5° 2,655 Ohm und zwischen —182,5 und —208,5° 2,692 Ohm. Aus letzterem Werte wurde die kritische Temperatur des Wasserstoffes und sein Siedepunkt durch Extrapolation berechnet. Die *kritische Temperatur des Wasserstoffes* ergab sich zu —234,5°, als der Druck des in einen Stahlcylinder eingeschlossenen u. auf die Temperatur des siedenden Sauerstoffes abgekühlten Wasserstoffes auf den kritischen Druck des Wasserstoffes (20 Atmosphären) herabgesetzt

wurde. Als der Druck auf eine Atmosphäre erniedrigt wurde, ergab sich der *Siedepunkt des Wasserstoffes* zu **—243,5°**. Bei 10 Atmosphären siedet Wasserstoff bei —239,7°. Dafs diese Methode der Bestimmung der kritischen u. der Siedetemperatur richtig ist, ergab sich durch Kontrollversuche mit Sauerstoff. Es wurde gefunden:

Druck des Sauerstoffes		50,8	32,6	19,0	10,2	1,0 Atm.
Temperatur	mit dem Wasserstoffthermometer	—118,8	—130,3	—	—151,6	—181,4 bis —182,7°
	nach der Expansionsmethode	—118 bis —119,2	—130	—140,5	—152	—181,3 bis —182,5°

Die theoretische Begründung des Verf. ist von NATANSON gegeben worden (S. 150. 335), der auch vor Beendigung der Verss. des Vf. die kritische Temperatur und den K. des Wasserstoffes angenähert richtig berechnet hat (vergl. **95**. I. 997). (Philos. Mag. [5.] **40**. 202—10. August.) BODLÄNDER.

Raoult Varet, *Untersuchungen über die Quecksilberverbindungen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 759—64. 5/8. — C. **94**. I. 824. 1107; **95**. II. 16.) HESSE.

T. K. Rose, *Über die Dissociation des Goldchlorids.* Erhitzt man Goldchlorid im geschlossenen Raume, so ist der entstehende Druck nicht der Dissociationsdruck nach der Gleichung:

$$AuCl_3 \rightleftharpoons AuCl + Cl_2$$

sondern dieser vermehrt um das verflüchtigte Goldtrichlorid. Bei atmosphärischem Druck verflüchtigt sich Goldtrichlorid in Ggw. von Chlor; diese Verflüchtigung steigt bei zunehmender Temperatur bis zu 300°, nimmt bis 800—900° ab und von da bis 1100° wieder zu. Es werden durch diese Beobachtungen die Angaben von KRÜSS über die Zers. und Verflüchtigung von Goldtrichlorid widerlegt. Verbb., die unter Wärmeentwickelung entstehen, können nach den Gesetzen des chemischen Gleichgewichts nicht zu der Klasse von Verbb. gehören, welche bei mäfsiger Temperatur zersetzt werden und bei höherer sich neu bilden. Die Angaben von KRÜSS über das Verhalten des Goldchlorids und die von LANGE und V. MEYER über das Verhalten des Platinchlorids bei wechselnden Temperaturen widersprechen den theoretischen Forderungen. (Chem. News **72**. 48. 26/7.; London Chem. Soc. Ind. [20/7*.].) BODL.

Organische Chemie.

G. Massol, *Über die Schmelzpunkte und Erstarrungspunkte einiger Fettsäuren.* 1. Propionsäure konnte bis —40° abgekühlt werden, ohne zu krystallisieren, dann plötzliche Krystallisation, F. —36,5° C. — 2. Normale Valerians. beginnt bei —64° fest zu werden, F. —58,5°. — 3. Isobutters. wird bei —82° fest, F. —79°. — 4. Isovaleriansäure, Erstarrung bei —57°, F. —51°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 758 bis 759. 5/8.) HESSE.

James Walker und **J. R. Appleyard**, *Äther der Äthantetracarbonsäure.* Symmetrischer Äthantetracarbonsäuredimethyläther sollte nach der stereochemischen Theorie in einer inaktiven und einer racemischen Modifikation existieren u. die entsprechenden Kaliumsalze müfsten bei der Elektrolyse Dimethylmaleat, resp. Dimethylfumarat bilden. Es gelang nicht, die beiden Modifikationen zu trennen. Die gemischten Kaliumsalze der Dimethyläther gaben bei der Elektrolyse eine geringe Menge Dimethylfumarat. Es wurden bei dieser Untersuchung folgende *Derivate der Äthantetracarbonsäure* dargestellt: symmetrischer Tetramethyläther, F. 104°, saurer Di-

methyläther, F. 158—160°, unter Zers., Triäthylmonomethyläther, F. 58°, Diäthyldimethyläther, flüssig. (Chem. News **72**. 48. 26/7.; London Chem. Soc. Ind. [20/7.*].)
BODLÄNDER.

H. J. H. Fenton, *Neue Bildung von Glykolylaldehyd.* Die vom Vf. durch Oxydation von Weins. erhaltene S. $C_4H_4O_6 + 2H_2O$ (**94**. II. 416; **95**. I. 202) wird bei Erhitzung mit W. zersetzt, wobei in fast theoretischer Ausbeute *Glykolylaldehyd* entsteht:

$$C_4H_4O_6 = C_2H_4O_2 + 2CO_2.$$

Der Aldehyd kann auf diesem Wege am bequemsten gewonnen werden. Er wurde durch die Oxydation zu Glykolsäure identifiziert. Bei der Einw. eines Überschusses von Phenylhydrazinacetat giebt der Aldehyd das Osazon des Glyoxals. Durch Verdunstung der wss. Lsg. wurde der Aldehyd in Form eines zähen Sirups erhalten, der nur geringe Beimengungen von A. oder Ä. enthielt. Bei Erhitzung unter vermindertem Druck unterliegt der Aldehyd der Polymerisierung und geht in eine süfsschmeckende gummiartige M. über. Die Molekulargewichtsbestimmung ergiebt, dafs dieser Körper eine Art von Hexose ist; er reduziert die FEHLING'sche Lsg. in der Kälte und giebt ein bei 162—163° schm. Osazon. (Chem. News **72**. 47. 26/7.; London Chem. Soc. Ind. [20/7.*].)
BODLÄNDER.

L. Kohn, *Über die Kondensationsprodukte des Isovaleraldehyds.* Zu der Arbeit von BARBIER und BOUVEAULT (S. 286) bemerkt Vf., dafs er sich seit Oktober 1894 im Laboratorium von Prof. LIEBEN mit den Kondensationsprodd. des Isovaleraldehyds beschäftigt habe. Er habe durch Einwirkung von alkoh. KOH eine Verb. K_{15}. 82°, K_{746}. 187° erhalten, welche mit den von KEKULÉ, BORODINE u. A. erhaltenen Verbb. und auch, wie auch FRIEDEL (C. r. **121**. 1394) meint, mit BARBIER u. BOUVEAULT's Kondensationsprod. identisch ist. FRIEDEL bezweifelt die Aldehydnatur dieser Verb., Vf. erhielt jedoch durch Oxydation eine S. $C_{10}H_{18}O_2$. Aufser diesem Kondensationsprod. wurde noch ein zweites erhalten, K_{18}. 140°, farblos, schwacher Geruch, welches Vf. als ein Polymerisationsprod. des Valeraldehyds betrachtet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 259—60. [29/7.*].)
HESSE.

Franz Feist u. **Hans Belart**, *Beiträge zur Kenntnis des Diacetylacetons.* Vff. untersuchten die den „tertiären" β-Triketonen $CH(COR)_3$ isomeren, normalen β-Triketone, $R.CO.CH_2.CO.CH_2.CO.R$, darauf, ob dieselben als echte Triketone oder als Diketonalkohole oder gar als Dioxyketone reagieren (CLAISEN, **92**. II. 208. 1068). Als Repräsentant dieser 1.3.5-Triketone wurde das von FEIST aus α-α-Dimethylpyron dargestellte *Diacetylaceton* benutzt. Die Verss. ergaben nun, dafs diese Verbb. bei ihren einfachen Umsetzungen als Diketonalkohol reagiert und deshalb als *Heptadienonol* zu bezeichnen wäre. Nur bei Kondensation mehrerer Mol. Diacetylaceton untereinander und bei der Rückverwandlung desselben in Dimethylpyron durch Abgabe von 1 Mol. Wasser mufs intermediär die Existenz der Dioxyketonform angenommen werden.

Rkk. auf Carbonylgruppen im Diacetylaceton sind bereits von FEIST angestellt worden (**92**. I. 738), der durch Einw. von Phenylhydrazin ein Diphenylhydrazon daraus dargest. hatte. Es gelang ferner, die beiden analogen Verbb. des Triketons mit Hydroxylamin zu bereiten. Das Bariumsalz des Triketons mit Hydroxylaminchlorhydrat in wss. oder äther. Suspension sich selbst überlassen, führte zum *Diacetylacetondioxim*, $C_7H_{10}O(NOH)_2$, ll. in W., wl. in Ä., F. 68,5°, reduziert FEHLING'sche Lsg. schnell und giebt mit Fe_2Cl_6 keine Färbung; das Chlorhydrat schm. bei 132° C. Die alkoh. konz. Lsg. des letzteren geht mit kaustischem Natron in das orangegelbe *Anhydrid des Diacetylacetondioxims*, $C_7H_{10}N_2O_2$, über, das in k. W., A. und Ä. wl. ist, F. 242,5° unter explosionsartiger Zers. Das Anhydrid kann auch durch Erhitzen des festen Dioxims auf 120—125° bis zum Aufhören der Gasentw. erhalten werden.

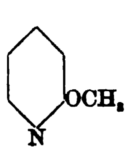
Vff. geben von den möglichen vier Konstitutionsformeln des Anhydrids der F
$CH_3.C.CH_2.C.CH_2.C.CH_3$
‖ /\ ‖ den Vorzug. Durch das Dioxim und Dihydrazon sind
N—O O—N
bisher zwei Carbonylsauerstoffe im Diacetylaceton nachgewiesen. Um auch über Natur des dritten Atoms O Auskunft zu erhalten, wurde auf das Diacetylace diphenylhydrazon $NH_2(OH)$ einwirken gelassen, jedoch ohne Resultat. Es gel auch nicht, mit Acetylchlorid ein Acetylderivat des Oxims, beziehungsweise mit Bl säure ein entsprechendes Cyanhydrin zu gewinnen. Bei Einw. von CNH auf Lsg. von Diacetylaceton in Essigester bei Ggw. von NH_3 resultierte ein Prod., sich nicht umkrystallisieren liefs und bei der Analyse die Zus. $C_{16}H_{22}N_6O_3$ zeigte. Die Rkk. auf OH-Gruppen verliefen resultatlos. PCl_5 führte das Diacetylaceton Dimethylpyron über; Essigsäureanhydrid und Eg. wirkten darauf unter Bildung Dimethylacetodinaphtol (**93**. I. 393. 899) ein. Bei der Acetylierung der Barium des Diacetylacetons entstand ein Acetylderivat, F. 44°, aus dem nicht ersichtlich wie viele Acetylgruppen eingetreten waren. Die Benzoylierung unter Mitwirkung Natriumäthylat führte zum *Dibenzoyldiacetylaceton*, $C_7H_8O_3(COC_6H_5)_2$, F. 55°, wo hervorgeht, dafs bei der Acetylierung ebenfalls das Diacetylderivat entstanden mufste. Die Benzoylierung mufste nach den Eigenschaften der Verb. am C st gefunden haben. — Diazobenzolchlorid vereinigt sich mit dem Triketon zu der Ve

$$C_{21}H_{26}N_8O_3,\ \text{bezw.}\ C_6H_5.NH.N:CH.CO.\underset{\substack{|\\ C_6H_5.N:N}}{CH}.CO.\underset{\substack{|\\ N:N.C_6H_5}}{CH}.CO.\overset{\substack{C_6H_5\,NH:N\\ |}}{CH}$$

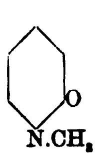
F. 152°. — Beim Kochen des Diacetylacetons mit Acetessigester und Natriumäthy findet man unter den Spaltungsprodd. einen neutralen Körper von der Zus. $C_{18}H_{1}$ F. 173°, und eine Säure $C_{14}H_{14}O_5$, F. 197°. Letztere ist die Monocarbonsäure ersteren Verb., l. sich in Alkali mit tiefgelber Farbe; ist die Lsg. gerade neutral, erscheint sie violettrot. Ihre Bildung ist analog derjenigen der Resaceta., $C_{12}H_{1}$ (Isbert, **86**. 913), aufzufassen und entsteht durch CO_2-Abspaltung aus der als Ko densationsprod. anzusehenden Verb. $C_{18}H_{14}O_8$. Vff. geben der S. $C_{14}H_{14}O_5$ vorlä die Konstitution eines Naphtalinderivates, über das noch weitere Unterss. angest werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1817—29. 29/7. [2/7.] Zürich. Chem.-ana Lab. des Polytechn.)
Proskauer.

H. v. Pechmann, *Über Diazomethan.* (Dritte Mittlg.) *Methylierungen mit Diazomethan.* Säuren, Phenole und ähnliche Verbb. werden durch Diazomethan ihre Methyläther (vgl. **95**. I. 1109) verwandelt. Da diese Methylierung, zumal b stark sauren Verbb., sofort und in der Kälte verläuft, versucht Vf., diese Rk. Bestimmung der Konstitution tautomerer Verbb. zu verwenden. Das *1-Pyridon* wi bei der Methylierung mittels Diazomethan ausschliefslich in seinen O-Äther (I.) ve wandelt, vom N-Äther (II.) entsteht auch nicht die Spur. Es liegt daher die An nahme nahe, dafs das Pyridon im freien Zustande vorzugsweise nach der Hydroxyl formel zusammengesetzt ist. — Während nach Knorr die Methylierung des 1-Pheny

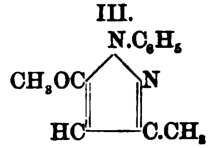
I.



II.



III.



IV.

$CH_2.C.OCH_2$
$COOC_2H_5.CH$

3-methyl-5-pyrazolons nach den üblichen Methoden sechs verschiedene Methylderivate liefert, entsteht bei der Methylierung mit Diazomethan als Hauptprod. der O-Äther (III.) und als Nebenprod. Spuren des N-Äthers, d. i. Antipyrin. Die Hydroxylformel des Pyrazolins ist daher als die begünstigte anzusehen. — Diazomethan wirkt auf Acetessigester verhältnismäßig langsam unter Bildung des O-Äthers, d. h. des *Methoxycrotonesters*, IV., K_{18}. 187—188°, welchen Vf. als *β-Methoxy-cis-crotonester* anspricht, da sich derselbe von der von ENKE beschriebenen trans-Verb. durch eine Differenz des K. um 15° unterscheidet. Beide Verbb. liefern die gleiche β-Methoxytranscrotonsäure von FRIEDRICH. In Anbetracht der langen Dauer der Rk. macht Vf. den Schluß, daß der freie Acetessigester eine Hydroxylgruppe enthalte, nicht, hält vielmehr gerade wegen der langsamen Ätherifizierung den Acetessigester für ein Keton, das unter gewissen Bedingungen in der Hydroxylformel reagieren kann. — Malonester reagiert unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht mit Diazomethan. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1624—28. 29/7. [6/7.] München. Chem. Lab. k. Akad. der Wissensch.) FROMM.

Wilhelm Traube, *Über Isonitramin- u. Oxazofettsäuren*. Von den Stickoxydverbb. des Acetessigesters u. seiner Derivate (**94**. II. 146; **95**. I. 152) kann man zu beständigeren Isonitraminverbb. gelangen. Durch Verseifen des Isonitraminacetessigesters entsteht unter Abspaltung von Acetyl nach der Gleichung:

$$CH_3CO.CNa(N_2O_2Na)COOC_2H_5 + NaOH + H_2O = CH_3CO_2Na + NaO_2N_2CH_2COONa + C_2H_6O$$

das Na-Salz der *Isonitraminessigsäure*. Die Darstllung der Homologen erfolgt erst nach längerer Behandlung mit Alkali. Diese Isonitraminfettss. sind zweibasische SS. Im kryst. Zustande konnte nur die *Isonitraminphenylpropionsäure* gewonnen werden. Die SS. enthalten ein N-Atom an C gebunden, die beiden N-Atome sind untereinander verbunden. Die weitere Atomgruppierung in der N-haltigen Gruppe läßt sich gleich gut durch die beiden Formulierungen:

$$RN<\begin{matrix}NO\\OH\end{matrix} \qquad \text{und} \qquad \begin{matrix}RN—NOH\\ \diagdown\!\diagup\\ O\end{matrix}$$

ausdrücken. — Die Einw. des Stickoxyds auf Malonsäureester u. Substitutionsprodd. desselben ergab nach Verseifen der ursprünglichen Einwirkungsprodd. gut charakterisierte Verbb. Die Salze der entstehenden S. sind stark explosiv, besitzen die Zus. $ON_2C(COOMe)_2$, enthalten also keinen H mehr. Wahrscheinlich entsteht bei dieser Rk. zunächst eine Isonitraminmalons., aus welcher die OH-Gruppe der Isonitramingruppe mit dem H-Atom der CH-Gruppe austritt nach der Gleichung:

$$HO_2N_2>C.(COOH)_2 = H_2O + ON_2=C.(COOH)_2.$$

Vielleicht ist auch noch die verdoppelte Formel:

$$(COOH)_2C<\begin{matrix}O\\N_2\\N_2\\O\end{matrix}>C(COOH)_2$$

in Betracht zu ziehen. Vf. bezeichnet diese S. als *Oxazomalonsäure*.

Isonitraminacetessigester, $CH_3CO.CH(N_2O_2H)COOC_2H_5$, entsteht durch Sättigen der mit einem Molekül Natriumäthylat zunächst versetzten Lsg. mit NO u. darauf erst erfolgendem Zusatz des zweiten Moleküls Natriumäthylat. Das Absorptionsgefäß wird erst mit NO gefüllt, dann die Fl. zugesetzt u. das Gefäß mit Gummischlauch u. Quetschhahn verschlossen, so daß durch das einströmende Gas ein gelinder Druck

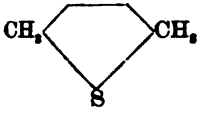
entsteht. 20 g Acetessigester brauchen bei beständigem Schütteln 40 Minuten zur Sättigung mit NO. Der entstehende, leicht zersetzliche Nd. hat die Zus. $CH_3CO.CNa(N_2O_2Na)COOC_2H_5$. Derselbe wird beim Einleiten von CO, unter N-Entw. zers., unter Bildung von Essigs. und Oxals. Ein stickstofffreies Zersetzungsprod., welches die Kette des Acetessigesters noch enthält, konnte nicht isoliert werden. Die Phenylhydrazinverb. desselben entsteht jedoch beim Vermischen einer verd. Lsg. des Isonitramins mit einer Lsg. von essigsaurem Phenylhydrazin von der Formel $CH_3.C(N_2H.C_6H_5)CHOH.COOC_2H_5$, gelbe, rhombische Tafeln, F. 102°. Wendet man bei dieser Rk. Wärme an, so entsteht das von KNORR dargestellte Benzolazophenylmethylpyrazolon, F. 154°. — *Isonitraminessigsäure*, $HO_2N_2CH_2CO_2H$. Zu der durch Sättigen der Lsg. des Natracetessigesters mit NO erhaltenen Fl. wird NaOH und W. gesetzt u. auf dem Wasserbade bis zur Verjagung des A. erhitzt. Bei Zusatz von Bleiacetat zur erkalteten und wieder angewärmten Lsg. entsteht dann das Bleisalz der Isonitraminessigs. als kryst. Nd., unl. in W. — Ca-Salz, $C_2H_2N_2O_4Ca + 2H_2O$, unl. in W. u. Eg. — NH_4-Salz, farblose Blättchen, F. 166—168°. — Die Lsg. der freien S. wird aus dem in W. suspendierten Pb-Salz durch Einleiten von H_2S erhalten, lange Zeit beständig, beim Eindampfen unter gewöhnlichem Druck zers. Beim Eindampfen im Vakuum ensteht eiu hygroskopischer Sirup. Beim Eindampfen der Lsg. der S. mit HCl oder H_2SO_4 entsteht ein Körper, welcher FEHLING'sche Lsg. reduziert. — *Isonitraminpropionsäure*, $HO_2N_2C(CH_3)HCOOH$. Rk. analog wie vorher, Pb-Salz unl. in W. und Eg., aus h. verd. Lsg. schön krystallisiert erhalten. — *Isonitraminbuttersäure*, $HO_2N_2C(C_2H_5)HCOOH$, aus Natriumäthylacetessigester, konnte nicht analysenrein erhalten werden. Pb-Salz, feine Nadeln, in der Hitze verpuffend. — NH_4-Salz, F. 156—159°. Lsg. der freien S. leicht darstellbar aus Pb-Salz. — *Isonitraminvaleriansäure*, $HO_2N_2(C_3H_7)HCOOH$, aus Propylacetessigester leicht darstellbar.

Isonitraminphenylpropionsäure, $C_6H_5CH_2CH.(N_2O_2H)COOH$, die einzige Verb., welche kryst. erhalten wurde, F. 72°, wl. in W., ll. in A. und Ä. Beim Kochen der Benzollsg. der S. tritt nach dem Abkühlen stürmische Gasentw. ein. Die S. giebt die LIEBERMANN'sche Nitrosork. — NH_4-Salz, glänzende Blättchen, F. 179°. — *Oxazomalonsäure*, $ON_2C.(COOH)_2$. Von Malonsäureäthern wird NO bei Ggw. von Natriumäthylat heftiger absorbiert, als von Acetessigester und dessen Homologen. Zu der gesättigten Lsg. wird konz. Lsg. von NaOH gegeben, der Nd. abfiltriert, in W. gel. u. auf dem Wasserbade konz. Beim Erkalten entsteht ein Brei glänzender Nadeln, $N_2O.C.(COONa)_2 + 2H_2O$, zwl. in W., unl. in A. Sämtliche Salze der S. sind explosiv. — *Diisonitraminbenzylcyanid*, $C_6H_5C.(N_2O_2H)_2CN$, entsteht in Form des Na-Salzes beim Sättigen einer alkoh. Lsg. von Benzylcyanid mit NO als weifses Pulver. Freie S. sehr unbeständig. Bei Einw. von S. entsteht *Isonitrosobenzylcyanid*, F. 129°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1785—97. 29/7. Berlin. I. Univ.-Lab.) HESSE.

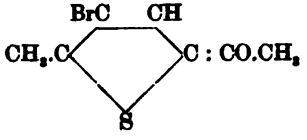
K. Keiser, *Über Orthosubstitutionsprodukte in der Thiophenreihe.* Im Anschluſs an die Arbeiten von J. MARKUSSON (**94**. I. 20) hat Vf. auf Veranlassung von V. MEYER weitere Beobachtungen mit einem 20% Thioxen enthaltenden Teerxylol angestellt, dessen Thioxen mit einem von PAAL dargestellten von der Formel I. identisch zu sein schien. Das Ergebnis dieser Unterss. modifiziert das von MARKUSSON aufgestellte Substitutionsgesetz in der Weise, daſs diese Giltigkeit hat, wenn die negative o-Stellung eines carbonylsubstituierten Körpers nur durch Einführung zweier negativer Gruppen zu erreichen ist. Dagegen kann man, falls die Einführung eines negativen Restes genügt, in o-Stellung zu einer Carbonyl- oder Carboxylgruppe negative Reste einführen. Die Einzelheiten der Verss. sind folgende: Bei Einw. von Acetylchlorid auf das Dibromid des Thioxens bei Gegenwart von Aluminiumchlorid resultierte ein *Monobromacetylthiotolen*, F. 77° (II.). — Beim Bromieren des Acetylthioxens entstand *Monobromacetothienon*, F. 78°, in dem das Brom im Kern sich

befindet. Bei Einwirkung von Bromwasser auf Acetothienon bildete sich derselbe Körper.

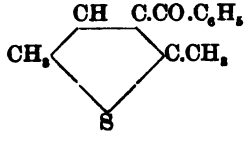
I.



II.



III.



Ferner wurde aus dem Benzoylthioxen (III.), F. 56°, das *Monobrombenzoylthioxen*, F. 78°, dargestellt, das unter Einw. von Hydroxylamin und Ätznatron in sein Oxim überging. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1804—7. 29/7. [17/7.] Heidelberg.)

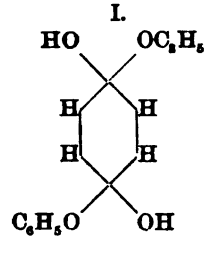
PROSKAUER.

M. Heilbronner, *Über Jodoniumbasen aus o-Jodtoluol.* Im Anschluſs an die Arbeiten von V. MEYER und HARTMANN (**94**. I. 550. 625; II. 286), sowie von J. Mc. CRAE (**95**. I. 427) und WILKINSON (**95**. I. 427) hat Vf. es unternommen, Jodoniumbasen aus o-Jodtoluol darzustellen. Dieselben entsprechen in jeder Hinsicht den Verbb. der Phenylreihe. I. Die Base $\frac{CH_3—C_6H_4}{J.C_6H_3.CH_3}$>J.OH ist nur in wss. Lsg. bekannt, ihr Jodid schm. nicht scharf, das Bromid bei 162° C., das in Wasser wl. Chlorid bei 162,5°, das Pyrochromat bei 152° C., das $HgCl_2$-Doppelsalz ihres Chlorides bei 137° unter Zers. — II. Die Base $(C_6H_4.CH_3)(C_6H_4.CH_3)J.OH$, ebenfalls nur in wss. Lsg. bekannt, bildet ein Jodid, F. 152°, ein Bromid, F. 178°, ein Chlorid, F. 179°, ein Pyrochromat, das beim Erhitzen verpufft, ein Perjodid, $(CH_3.C_6H_4)_2.J.J + J_2$, F. 155°, zers. durch W. und A.; das Jodid zerfällt bei der trockenen Dest. in o-Jodtoluol. Das $HgCl_2$-Doppelchlorid, F. 133—134°, das $PtCl_4$-Doppelsalz, fleischfarbiger, flockiger Nd., F. 169° C., die $AuCl_3$-Doppelverb., F. 108° C. Die Base tritt auch in geringer Menge bei der Darst. von Jodosotoluol u. Jodotoluol auf. Ihr Verhalten gegen gelbes Schwefelammonium ist das gleiche, wie das der Phenylreihe angehörigen Verb. (**93**. II. 432). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1814—16. 29/7. [17/7.] Heidelberg.)

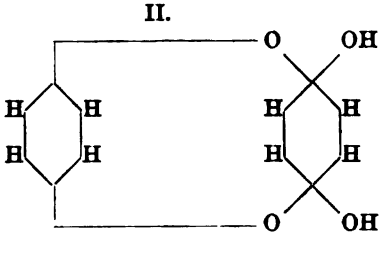
PROSKAUER.

C. Loring Jackson u. **G. Oenslager**, *Über die Konstitution des Phenochinons.* Vff. fassen das *Phenochinon* und das *Chinhydron* als Hemiacetale (vgl. **93**. II. 261) auf und erteilen denselben die Formeln I., bezw. II. Mit dieser Auffassung steht

I.



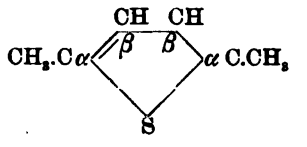
II.



im Einklang die Thatsache, daſs sich ein Mol. Chinon mit einem Mol. eines zweiwertigen Phenols, aber mit zwei Mol. eines einwertigen Phenols vereinigen, ferner, daſs eine solche Vereinigung mit solchen Phenolen nicht eintritt, in denen die Hydroxylgruppe in eine Alkoxylgruppe umgewandelt ist. Für diese Formeln spricht auch die leichte Zersetzlichkeit der Verbb. durch verd. SS. und die Bildung von Diacetylhydrochinon und Chinon bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf Chinhydron. Gegen die Auffassung des Phenochinons und Chinhydrons als Hemiacetale scheint

ihre Farbe zu sprechen, da die bisher synthetisch dargestellten Hemiacetale alle ungefärbt sind. Die letzteren leiten sich indessen von fetten Radikalen, die ersteren von aromatischen ab. Nach der Auffassung des Phenochinons I. als Hemiatetal sollte dasselbe Salze mit zwei Mol. Natrium bilden. Es gelingt nun Vff., sowohl aus Chinon und Natriumphenolat, als auch aus Phenochinon und β-Naphtolnatrium ein blaues Salz des Phenochinons, welches sich bei 100° entzündet und durch W. zers. wird, darzustellen und zu analysieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1614—17. 29/7. [18/5.] Cambridge U. S. A. Harvard Univ.) FROMM.

Moritz Kitt, *Über Thioxen.* Vf. hat auf V. MEYER's Veranlassung geprüft, ob das Thioxen aus Teer identisch mit dem von PAAL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 2255) synthetisch dargestellten sei. An der Verschiedenheit bezüglich F. u. Krystallform folgender Derivate: *Dimethylthienylphenylketon*, $C_4SH(CH_3)_2.CO.C_6H_5$, *Monobromdimethylthienylphenylketon*, $C_4SHBr(CH_3)_2.CO.C_6H_5$, *Oxim des Monobromdimethylthienylphenylketons*, $C_4SBr(CH_3)_2.C(NOH)C_6H_5$, *Thioxenmonocarbonsäureamid*, $C_4SH.(CH_3)_2.CO.NH_2$, und *Thioxenmonocarbonsäure*, $C_4SH(CH_3)_2.COOH$, konnte die Nichtidentität beider nachgewiesen werden. Das PAAL'sche Thioxen hat das Symbol:



u. ist daher als α-α-Dimethylthiophen oder p-Thioxen aufzufassen.

Das α-α-Dimethylthienylphenylketon *(Benzoyl-p-thioxen)* aus p-Thioxen u. $C_6H_5.COCl$ krystallisiert im rhombischen System, F. 44—45°, das aus Teerthioxen von KEISER dargestellte entsprechende Keton schm. bei 50—51° u. krystallisiert in langen, seideglänzenden Nadeln. — Das Monobromderivat des vorigen bildet feine Nädelchen, F. 85° C., das entsprechende Derivat aus Teerthioxen schm. bei 77° C. Das Oxim der Monobromverb. bildet feine, gelbe Nädelchen, F. 176—177° C. Das p-Thioxenmonocarbonsäureamid, aus einer Lsg. von Thioxen und Harnstoffchlorid in CS_2 bei Ggw. von Al_2Cl_6 dargestellt, stellt weiße, glänzende Schüppchen, F. 133—134°, vor, die entsprechende Verb. des Teerthioxens schm. bei 119—120° (nach ZELINSKY bei 115—116°). Letzteres ist leichter l. in Bzl., als das Amid aus dem synthetischen Thioxen. — Die p-Thioxencarbonsäure, aus dem Amid durch alkoh. Kali erhalten, farblose Nädelchen, F. 117—118° C., die Säure aus Teerthioxen F. 163—164°. Die Konstitution des Teerthioxens, bezw. ob dasselbe überhaupt ein einheitlicher Körper ist oder ein Gemenge verschiedener Thioxene, analog dem Teerthiotolen, ließ sich noch nicht entscheiden. Bei der Bromierung des Benzoyl-p-thioxens findet keine Abspaltung von Benzoës. statt, das eintretende Br befindet sich in o-Stellung zur Carbonylgruppe; wird dagegen überschüssiges Br angewendet, so findet Abscheidung der C_6H_5CO-Gruppe und Entw. von HBr statt. Die p-Thioxenmonocarbons., F. 117 bis 118°, liefert mit Bromwasser eine wohlkrystall. S., F. 188—189°, von der Zus. $C_7H_7SBrO_2$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1807—14. 29/7. [17/7.] Heidelberg.) PROSK.

A. Shukoff, *Über die Ursache der Farbenerscheinungen, welche 1.3.5-Dinitrobenzoësäure mit Alkalien giebt.* V. MEYER hatte das Verhalten der 1.3.5-Dinitrobenzoës. zu Alkalilsg. in verschiedener Konzentration beschrieben (**95**. I. 34). Zur Darst. der S. benutzte Vf. ein etwas von dem HÜBNER'schen abweichendes Verf.: 50 g Benzoës. werden in 500 g konz. Schwefels. unter Erwärmen gelöst, nach dem Erkalten fügt man unter Kühlung in kleinen Portionen $^1/_2$ des Vol. der Schwefels. rauch. Salpeters. hinzu. Nach 8—10-stünd. Erhitzen auf dem Wasserbade und 1 bis 2-stünd. Erhitzen auf dem Sandbade gießt man die Lsg. in 4—5 l Eiswasser ein.

Die Lsg. der obigen Dinitrobenzoës. mit 1 Äqu. Alkali oder weniger ist farblos, mit mehr verd. Alkali gelbrot, mit sehr viel konz. Alkali tiefviolett u. beim kurzen Stehenlassen wieder farblos. Alle diese Lsgg. geben beim Ansäuern die unveränderte

S. und sind also wohl als neutrale und basische Salze aufzufassen, von welchen die letzteren durch Substitution des H des Benzolkernes entstehen. Läßt man die Lsg. von Dinitrobenzoësäure in viel konz. Alkali andauernd stehen, so bilden sich unter Fuchsinrotfärbung zwei neue SS., von denen sich die eine in Alkali farblos, die andere fuchsinrot auflöst. Beim Neutralisieren der alk. Lsg. entsteht ein Nd. (I.) u. eine braune Lsg. (II.), welche mit Ä. extrahiert wurde. Der Nd. (I.) enthält eine *Dinitroazoxybenzoësäure*, $C_6H_4.NO_2.COOH.(N_2O)C_6H_4.NO_2.COOH$, F. über 200° unter Zers.; Sn und Salzs. verändern diese S. nicht. Beim Auflösen in Natronlauge bildet sich eine leicht braun gefärbte Lsg., aus der bei Alkaliüberschuß das Natriumsalz in gallertartigen Flocken ausfällt. — Das aus Lsg. II. mit Ä. ausgeschüttelte Harz wurde mit h. Bzl. extrahiert und schließlich ein hellgelb gefärbtes Pulver, F. unter 200°, isoliert, dessen Zus. zu $C_{14}H_{10}N_2O_{11}$ sich ergab, was auf einen Körper von der Formel der *Azogallussäure* schließen läßt. Die Lsg. letzterer in Alkalien ist fuchsinrot. Es werden also aus der Dinitrobenzoësäure unter der Einw. von konz. Alkali Nitrogruppen abgespalten, bezw. zwei derselben zu Azoxygruppen reduziert; es entspricht dieser Vorgang der Reduktion der Nitrokörper zu Azokörpern mittels alkoh. Alkali. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1800—3. 29/7. [17/7.] Heidelberg.) Prosk.

Hans Kreis, *Über die Sulfonsäuren des p-Bromanilins und eine neue Methode zur Darstellung des Benzoësäuresulfinids.* Vorliegende Vers. führten unter Benutzung des vom Vf. (1889) gefundenen Verfahrens für Darst. von p-Methylbenzoësäuresulfinid zu einer glatten Synthese des Benzoësäuresulfinids.

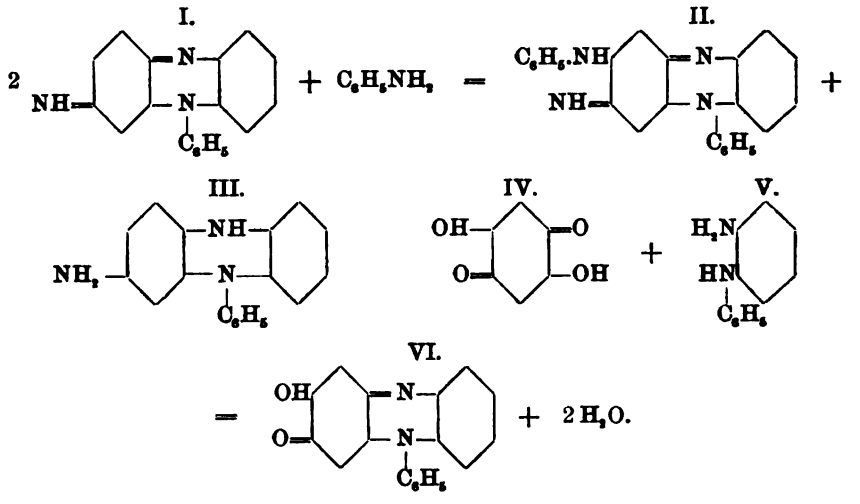
Verbb. 1. p-Bromanilin-m-sulfonsäure, $C_6H_3Br(NH_2)SO_3H$ (krystallwasserhaltige, weiße Nadeln aus konz. Lsgg.; farbl., stark glzd. Prismen aus verd. Lsgg.), erhalten aus p-Bromacetanilid (30 g) und rauch. Schwefels. (15% SO_3-Gehalt) bei 140—150°; es tritt daher bei Einw. überschüssiger Schwefels. auf p-Bromacetanilid die Sulfongruppe in die o-Stellung zum Brom und nicht, wie man erwarten sollte, in die o-Stellung zur Amidogruppe. — 2. p-Bromanilin-o-sulfons., $C_6H_3Br(NH_2)SO_3H + H_2O$ (in zwei Modifikationen: wasserfrei in fast farbl. Blättchen; mit 1 Mol. H_2O in Nadeln oder Spießen), erhalten durch Erhitzen (zunächst Schmelzen, dann 170—180°, im Luftbad) von p-Bromacetanilid (20 g) mit engl. Schwefels. (10 g). — 3. p-Bromcyanbenzol-o-sulfons., resp. deren Natrium- und Kaliumsalze (beide farbl., seidenglzd. Nadeln mit 1,5 H_2O), erhalten aus der p-Bromanilin-o-sulfons. mittels der Sandmeyer'schen Rk. — 4. p-Bromcyanbenzol-o-sulfonchlorid, $C_6H_3Br(CN)SO_2Cl$ (F. 90°, farbl., glasglzd., spießige Krystalle aus Bzl.-PAe.), erhalten aus den Alkalisalzen (3) mittels PCl_5 bei 120°. — 5. p-Bromcyanbenzol-o-sulfamid, $C_6H_3Br(CN)SO_2NH_2$ (F. über 250°, weißes Pulver, resp. Blättchen aus h. Pyridin), erhalten aus dem Sulfonchlorid mittels NH_3. — 6. p-Brombenzoësäuresulfinid, $C_6H_3Br<\overset{CO}{SO_2}>NH$ (F. 227,5°, flache, seidenglzd. Nadeln von sehr süßem, aber zugleich bitterem Geschmack; nach Ira Remsen und W. S. Bayley F. 217°), erhalten durch kurzes Kochen des Amids (5) mit der theoret. Menge Ätznatron. Hierdurch ist die o-Stellung der Sulfongruppe zur Amidogruppe in obiger Bromanilinsulfons. (2) bewiesen und ist durch Entbromung der letzteren das Ausgangsmaterial für die Synthese des Benzoësäuresulfinids gegeben. — 7. *Anilin-o-sulfonsäure*, $C_6H_4(NH_2)(SO_3H)$, (blaßgelbe, rhomboëdrische Krystalle), erhalten durch Entbromen der p-Bromanilin-o-sulfons. — 8. *Cyanbenzol-o-sulfons.* $C_6H_4(CN)(SO_3H)$, resp. deren *Kaliumsalz*, (farbl. Rosetten aus wasserfreien Prismen), entsprechend der p-Brom-Verb. (s. o.) dargestellt. — 9. *Cyanbenzol-o-sulfonchlorid*, $C_6H_4(CN)SO_2Cl$ (F. 67,5°, farbl., glasglzd., Prismen aus Lg.-Ä.), erhalten aus cyanbenzol-o-sulfons. Kalium mittels PCl_5. — 10. *Cyanbenzol-o-sulfamid*, $C_6H_4(CN)SO_2NH_2$ (F. über 250°, weißes Pulver, resp. Nadeln oder Tafeln aus sd. W.), aus dem Chlorid mittels NH_3. — 11. *Benzoësäuresulfinid*, $C_6H_4<\overset{CO}{SO_2}>NH$ (F. 228,5°, erweicht bei

219°, farbl., federförmige Krystalle von reinem und intensiv süfsem Geschmack), erhalten aus dem Sulfamid (10) durch Kochen mit NaOH. (LIEBIG's Ann. **286**. 377—88. 18/6. [21/4.].) WACHTER.

Simon, *Einwirkung der Phenylglyoxylsäure auf Amine.* Bei der früher (S. 90) angegebenen Umwandlung von Anilsalzen in Anils. verhalten sich alle Basen nicht gleich. Während Paratoluidin und β-Naphtylamin sich wie Anilin (S. 90) verhalten, zeigen Orthotoluidin und α-Naphtylamin diese Umwandlung nicht. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 756—57. [12/7.*].) HESSE.

F. Kehrmann, *Über die Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf 1-Amino-2,4-dinitrobenzol und seine Analogen.* — Vf. fand, dafs bei der Reduktion des 1,2,4-Dinitranilins mit alkohol. $S(NH_4)_2$ nach HEIM neben Nitroorthophenylendiamin auch regelmäfsig *Nitroparaphenylendiamin*, $C_6H_3(NH_2)_2^{1,4}(NO_2)^2$, grünglänzende Nadeln, F. 134—135°, entsteht. Dasselbe wird gewonnen, indem man die alkoh. Mutterlaugen des auskryst. Nitroorthodiamins eindampft, den Rückstand mit sd., sehr verd. HCl auskocht und die h. Lsg. der Chlorhydrate vorsichtig mit NH_3 fällt, wobei alle o-Verb. sich abscheiden. Aus dem kalten Filtrat krystallisiert auf Zusatz von überschüssigem NH_3 die p-Verb. aus. Die Bildung beider Derivate bei obiger Reduktion scheint allgemein zu sein. So entsteht neben dem seinerzeit aus Dinitromethylanilin auf gleiche Weise dargestellten Nitro-o-methylphenylendiamin (**93**. I. 210) die entsprechende *p-Verbindung*, $C_6H_3(NH_2)^4(NHCH_3)^1(NO_2)^2$, fast schwarze messingglänzende Prismen, F. 109—110°. — Auch das kürzlich von RADEMACHER reduzierte Dinitrodiphenylamin scheint ein gleiches Ergebnis zu liefern. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1707—9. 29/7. [Juli.] Genf. Univ.-Lab.) v. SODEN.

F. Kehrmann, *Über die Beziehungen der Induline zu den Safraninen.* (Bearbeitet mit **M. Tikhvinsky** und **H. Fühner**). Die von FISCHER und HEPP (S. 218) mitgeteilten Beobachtungen über obigen Gegenstand decken sich nicht mit den auf frühere eigene Arbeiten gestützten Ansichten des Vf. und wurden daher wiederholt. Hierbei hat es sich herausgestellt, dafs genannte Chemiker ihre Resultate, welche mit Vf. Ansichten im besten Einklang stehen, unrichtig interpretiert haben. — I. Bei Einw. von Anilin auf *Aposafraninchlorid* bildet sich nicht das *Chlorhydrat* eines *Benzolindulins* (Cl ber.: 11,54%, F. u. H. gef.: 11,71%), sondern *Anilinaposafraninchlorid* (Cl ber.: 8,9%, gef. 8,67%); es entsteht *Anilinoaposafranin* (II.) neben



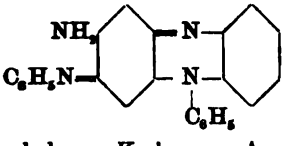
Hydroaposafranin (III.), welches letztere durch den O der Luft unter H_2O-Abspaltung in Aposafranin (I.) zurückverwandelt und weiter aniliert wird:

II. Das von Fischer und Hepp durch Einw. von Eg. u. HCl auf Anilinoaposafranin entstandene vermeintliche *Benzolindonhydrat* ist in Wirklichkeit *Oxybenzolindon* (VI.), $C_{18}H_{12}O_2N_2$, F. 278—280°, welches Führer durch Kondensation des *Dioxychinons* (IV.) mit *Phenyl-o-phenylendiamin* (V.) erhalten hat.

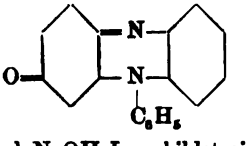
III. Das aus Anilinoaposafranin und alkohol. $Ba(OH)_2$-Lsg. entstehende Benzolindon (VIII.) bildet sich infolge eines Reduktionsprozesses.

IV. Anilinoaposafranin und das früher (93. I. 210) dargestellte *Oxydationsprod.* des *Phenyl-o-phenylendiamins*, F. 189—190°, sind nicht identisch, sondern nur isomer, wenn gleich beide Verbb. außerordentliche Ähnlichkeiten zeigen. Beide geben mit Eg. u. HCl dasselbe Spaltungsprod. Oxybenzolindon; da nun dem Anilinoaposafranin Formel II zukommt, so bleibt für das Oxydationsprod. des Phenyl-o-phenylendiamins nur die Formel VII. übrig.

VII.



VIII.



V. Durch kurzes Kochen von Aposafranin mit verd. NaOH-Lsg. bildet sich glatt *Benzolindon* (VIII).

VI. Durch Behandlung des Aposafraninchlorids mit p-Toluidin entsteht anstatt des von Fischer und Hepp für das einfachste Indulin gehaltenen Prod. das *p-Toluidinoaposafranin*; die freie Base krystallisiert in rotbraunen, blau schimmernden Prismen, F. 219—220° und wird durch Eg. und HCl in p-Toluidin, Oxybenzolindon und NH_3 gespalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1709—17. 29/7. [15/7.] Genf. Univ.-Laboratorium.) v. Soden.

A. Hantzsch, *Diazoniumverbindungen und normale Diazoverbindungen.* Die bereits in früheren Arbeiten vom Vf. dargelegten Anschauungen über Konstitution und Natur der genannten Verbb. werden nochmals übersichtlich zusammengestellt und ihre Gültigkeit an dem bereits vorhandenen Material und folgenden neuen Versuchsresultaten bewiesen. Ia. Säuresalze des Diazobenzols sind Diazoniumsalze; das Diazonium ist ein echtes zusammengesetztes Alkalimetall; dieser Satz folgt von neuem daraus, daß Diazoniumsalze fast denselben Dissociationsgrad, wie die entsprechenden K- und NH_4-Salze besitzen, wie dies die angegebenen, von W. Semple ausgeführten Messungen an KCl, Benzoldiazoniumchlorid, -bromid, -nitrat, p-Brombenzoldiazoniumbromid, -nitrat, Trichlorbenzoldiazoniumchlorid ergaben; ferner aus der Existenz wasserlöslicher Diazoniumsalze mit den schwächsten SS., insbesondere mit CO_2, HNO_2, $C_2H_4O_2$. In fester Form sind diese Salze nicht erhältlich; ihre durch Digestion von Diazoniumbromid mit den entsprechenden Ag-Salzen erhaltenen Lagg. zers. sich auch beim Eindunsten im Vakuum. Die Parallele mit den NH_4-Salzen ergiebt sich außer durch die swl. Pt-Doppelsalze und die Diazoniumkobaltnitrite durch die Gewinnung von *Diazoniumquecksilberhaloiddoppelsalzen*, $C_6H_5N_2.Cl.HgCl_2 + H_2O$, feine, weiße Nadeln, bei 122° zers., färbt sich beim Stehen leicht rötlich. $ClC_6H_4N_2.Cl.2HgCl_2 + 2H_2O$, fein krystallinisch, F. 139—140° unter Zers. $C_6H_5N_2Cl.2Hg(CN)_2 + H_2O$, Nadeln, verpufft bei 107°. Diese Salze geben als echte Diazoniumverbb. beim Kochen mit W. langsam, bei Ggw. verd. SS. schnell Phenol. Die Konstitution des Diazoniums ist nach alledem nicht hydratisch.

Ib. Normale Metallsalze, Sulfonsäuren und Cyanide des Diazobenzols besitzen azoähnliche Struktur. Verss., aus Syndiazocyaniden Queck-

silberhaloiddoppelsalze zu gewinnen, ergaben, daſs Diazocyanide zwar mit $HgCy_2$ u. $HgCl_2$ Lsgg. geben, aber nicht fähig sind, mit ihnen sich zu Doppelsalzen zu verbinden, woraus wiederum die Auffassung der Cyanide als Diazoniumverbb. sich widerlegt. Die Lsg. von Syndiazocyanid mit $HgCl_2$ in W. giebt durch Umlagerung das vorerwähnte Diazoniumdoppelsalz, $ClC_6H_4N_2.Cl.2\,HgCl_2 + 2\,H_2O$. Der Satz, daſs normale und Isodiazokörper analog den Oximen strukturidentisch sind, findet eine neue Stütze in dem von GERILOWSKY dargestellten normalen Na-Salz der Diazosulfanilsäure, $C_6H_4(SO_3Na)(N_2ONa)$, welches in jeder Hinsicht dem der Isoreihe ähnlich ist.

II. Diazoniumsalze verwandeln sich sehr leicht in Syndiazoverbb.; soll in einer folgenden Abhandlung an der Diazosulfanils. bewiesen werden, welche als inneres Salz, Diazoniumsalz, neutral reagiert, durch 1 Mol. Alkali langsam zu syndiazobenzolsulfonsaurem Salz isomeriert wird, entsprechend:

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ SO_3 \end{matrix}\!\!>\!N:N + \begin{matrix} OH \\ Na \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_4{-}N{=}N{-}OH \\ SO_3Na \end{matrix}$$

Diese Umlagerung erklärt, daſs Vf. aus Diazoniumhaloiden und Ag_2O nicht Diazobenzolhydrat, sondern Diazobenzol-Ag erhielt. Bei diesen Verss. wurden neu dargestellt: *p-Bromdiazobenzolbromid*, $Br.C_6H_4N_2.Br$, aus h. A. in groſsen, gelblichen Blättern krystallisierend. *p-Nitrodiazobenzolbromid*, $NO_2C_6H_4N_2.Br$, citronengelbe Blättchen, sehr explosiv, ll. in W. *o-Chlordiazobenzolbromid*, strohgelbe Nadeln, sehr beständig in wss. Lsg. — Diazoniumsulfate und -carbonate geben mit $Ba(OH)_2$ oder CaO Syndiazobenzol-Ba neben Syndiazobenzolhydrat.

III. Die Natur der typischen Spaltung von Diazokörpern wird dahin erklärt, daſs Syndiazoverbb. als solche direkt unter Abspaltung des Diazo-N zerfallen, während Diazoniumsalze wahrscheinlich nur indirekt nach Umwandlung in die Synverb. zerfallen. Dementsprechend war die Diazosulfanils. GERILOWSKY's als Diazoniumsulfonsäure in wss. Lsg. beständig, während das daraus erhaltene Na-Syndiazosalz unter den gleichen Bedingungen N quantitativ abspaltete. Die Spaltung ist vergleichbar der von Synaldoximen in Nitrile, aber nicht der von NH_4-Salzen in NH_2-Derivate. — IV. Existenz von inneren Diazonium- und Syndiazoanhydriden wird in einer folgenden Arbeit eingehender erwiesen werden. — V. Der Gegensatz zwischen den Haloiddoppelsalzen der Diazonium- und der Syndiazoverbb., von denen erstere in wss. Lsg. sich zu Phenol, letztere zu Halogenbenzol zers., wird weiter bestätigt durch Darst. von: *Syndiazobenzolkupferchlorür*, schmutziggrauer Nd., schnell zers. *Syndiazobenzolkupferbromür*, $C_6H_5N_2Br.Cu_2Br_2$, groſse, rotgelbe Nadeln oder Nd. *p-Bromsyndiazobenzolkupferbromür*, $Br.C_6H_4N_2.Br.Cu_2Br_2$, dunkelrote Nadeln oder Nd. Die SANDMEYER'sche Rk. beruht demnach auch auf Umwandlung der Diazonium- in Syndiazoverbb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1734—53. 29/7. [18/7.].) SCHMITZ-DUMONT.

S. Gabriel und **Franz Müller**, *Über Phtalazin*. Die Darst. des Phtalazins (**93**. II. 815) aus ω_2-Tetrachlor-o-xylol, $C_6H_4(CHCl_2)_2$, ist ziemlich umständlich, weshalb Vff. von *ω_2-Tetrabrom-o-xylol*, $Br_2CH.C_6H_4.CHBr_2$, ausgegangen sind. Dasselbe schm. bei 115—117° C., ist ll. in $CHCl_3$, wl. in A. und Essigester, sowie in A., unl. in W. Seine Überführung in Phtalazin geschieht durch Kochen mit W., Neutralisieren des wss. Prod. mit Alkali u. Vermischen mit 1 Mol. Hydrazinsulfat u. 2 Mol. KHO auf 1 Mol. des Tetrabromids. Die Base wird nach Eindampfen mit Bzl. ausgeschüttelt und diesem durch salzsaures W. entzogen (Ausbeute 88%). Jodmethyl liefert damit das *Phtalazinjodmethylat*, F. 235—240°, in h. W. ll., in Chlf. und Bzl. wl., in Ä. und Lg. unl., welches, mit feuchtem Silberoxyd digeriert, in das von GABRIEL und NEUMANN (**93**. I. 832) beschriebene Methylphtalazon übergeht, wobei

die in erster Linie gebildete Ammoniumbase durch das Ag_2O oxydiert wird (Bildung von Silberspiegel). Bei der Behandlung des Jodmethylates mit Kali resultierte ein an der Luft sich schnell oxydierendes Öl, dessen Chlorhydrat analysiert wurde und die Zus. des *Dihydromethylphtalazins*, $C_6H_4(CH:N)(CH_2.N.CH_3)$, F. 140—141°, besaſs; das Pikrat des letzteren schm. bei 93—95° unter Zers. Jodmethylat addiert sich mit frisch dargestelltem Dihydromethylphtalazin zu *Dihydromethylphtalazinjodmethylat*, $C_9H_{10}N_2.CH_3J$, das sich mit Alkali unter Bildung einer mit Wasserdampf flüchtigen Base zers., die einkrystall. Platinchloriddoppelsalz, ein Pikrat u. Hydrochlorid vom F. 159—161° bildet.

Neben Dihydromethylphtalazin bildet sich bei Einw. von Kali auf Phtalazinjodmethylat noch *Methylphtalazon*. — Das Phtalazinäthyljodid, $C_8H_8N_2.C_2H_5J$, F. 204 bis 210°, ähnelt der Methylverb. in seinem Verhalten; es gab mit Kali eine flüchtige, chinolinartig riechende, ölige Base, die beim Stehen an der Luft in Nadeln, F. 55 bis 58° C., anscheinend *Äthylphtalazon*, überging. Offenbar dieselbe Verb. wurde in geringer Ausbeute aus Phtalazonkalium, $C_8H_5N_2OK$, mit C_2H_5J auf 100° erhitzt, erhalten. — *Phtalazinbenzylchlorid*, $C_8H_6N_2.C_7H_7Cl$, aus Phtalazin u. Benzylchlorid beim Stehen gebildet, schm. bei 97—99°. — Mit Chloressigester vereinigt sich Phtalazin beim Erwärmen zu einer dunkelroten, zu zerfliefslichen Krystallen erstarrenden Fl.; aus der alkoh. Lsg. wurden durch fraktionierte Fällung mit Ä. Nadeln, F. 155—159°, erhalten, deren Pikrat, F. 129—131°, bei der Analyse die erwartete Zus. $C_8H_5N_2.CH_2.CO_2C_2H_5.C_6H_2(NO_2)_3.OH$ zeigte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1830—35. 29/7. [16/7.] I. Berl. Univ.-Lab.) PROSKAUER.

Hans Rupe und **Georg Heberlein**, *Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chloracetanilid*. Durch Erwärmen von Chloracetanilid mit Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. erhält man weifse Nadeln, F. 122° (Ausbeute 95%), welche durch Waschen mit Ä. neben *Phenylhydrazinglyoxylsäureanilid* (?), F. 135°, hauptsächlich das in Ä. unl. *unsymmetrische Phenylhydrazidoacetanilid*, $C_6H_5N(NH_2)CH_2.CO.NHC_6H_5$, F. 149°, liefern. Dasselbe reagiert mit Ketonen u. Aldehyden: *Formaldehydverbindung*, F. 220°, *Benzaldehydverbindung*, F. 223°, *Acetessigesterverbindung*, F. 158°. *Acetylverbindung*, F. 169,5°. Mit Nitrit und S. entsteht ein *Nitrosamin*, F. 144°, welches auch aus Anilidoacetanilid gewonnen wird. Das α-Phenylhydrazidoacetanilid bildet beim Kochen mit verdd. SS. und Alkalien eine in Alkali ll. Verbb., F. 205°, mit Natriumalkoholat-Lsg. dagegen einen in SS. und Alkalien unl. Körper, F. 273°, welcher vielleicht mit Diphenyldiketopiperazin identisch ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1717—19. 29/7. [3/7.] Mühlhausen i/E., Chemieschule.) V. SODEN.

Georg Heyl u. **Viktor Meyer**, *Über eine Synthese ungesättigter aromatischer Säuren*. Für die Fortsetzung der Unterss. über die Esterbildung aromatischer SS. (**95**. I. 636) bedurfte es einer S. der Formel: $\frac{C_6H_5}{HOOC}>C:C:(R)_2$, die sich leicht durch Kondensation von Phenylessigs. und einen Keton gewinnen lassen mufste. Der Vers. gelang, als Benzylcyanid mit Benzophenonchlorid erhitzt wurde, wobei das Nitril $\frac{C_6H_5}{CN}>C:C:(C_6H_5)_2$ entstand. Dasselbe schm. bei 162—163° und l. sich in konz. H_2SO_4 bei gelindem Erwärmen mit tief violetter Farbe auf. Die Verseifung des Nitrils geht schwierig von statten; Kochen mit alkoholischem Kali führt zum Amid $(C_6H_5)_2C:C(C_6H_5).CO.NH_2$, F. 223°. Aus Phenylessigsäureester und Benzophenonchlorid kann man übrigens die S. selbst erhalten, wenn man den zunächst gebildeten Ester durch alkoh. Kali verseift. Die S. mufs durch Extraktion mit Ammoniumcarbonat von einem gleichzeitig entstehenden, in Na_2CO_3 l. Harz befreit werden. F. derselben 212—213°. Aus obigem Amid entsteht die S. durch Verseifen mit $NaNO_2$ + Schwefels. Wahrscheinlich ist die S. eine *Triphenylacrylsäure*, was durch weitere

Unterss. festgestellt werden soll. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1798—99. 29/7. [17/7.] Heidelberg.) PROSKAUER.

A. Miolati, *Über die Konstitution der Fuchsine.* Vf. berichtet einen Rechnungsfehler, welcher in seiner früheren Arbeit (**93**. II. 437) bei Berechnung der Leitfähigkeit der Fuchsinlsgg. unterlaufen ist. Erneute elektrolytische Leitfähigkeitsbestimmungen an reinem salzsauren p-Fuchsin, *Phenosafranin*, *Methylenblau* etc. sprechen gegen die ROSENSTIEHL'sche Ätherformel. Das p-Fuchsin ist zweifellos das HCl-Salz einer starken Farbbase (vergl. nachst. Ref.); hierfür spricht auch der Umstand, daſs die Salze des Fuchsins mit den verschiedensten SS. ein u. dasselbe Absorptionsspektrum zeigen. Vf. hat ferner mit derselben Wahrscheinlichkeit, wie ROSENSTIEHL für die Farbbasen, für das *Leukanilin*, $HC{\equiv}(C_6H_4NH_2)_3$, bewiesen, daſs es ein Chlorhydrat von der Formel $(C_{19}H_{19}N_3).4\,HCl + H_2O$ zu geben vermag. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1696—1701. 29/7. [12/7.] Rom. Istituto chim.) v. SODEN.

M. Tortelli, *Zur Konstitution der Fuchsine* (vgl. vorst. Ref.). Wenn die Fuchsine Salze sind, so müssen sich die in ihnen vorhandenen sauren Gruppen ihren typischen Reagenzien gegenüber ebenso verhalten, wie andere Salze mit den gleichen sauren Gruppen. Die Bestimmungen von Cl, J, SO_4 in den entsprechenden p-Rosanilinsalzen, im Krystallviolett, Brillantgrün geben stets, auch unter veränderten Bedingungen, vollkommen befriedigende Resultate. — Doppelsalze des p-Rosanilins. Vf. versuchte ohne Erfolg, ein dem Hydrocyan-p-rosanilin, $NC.C{\equiv}(C_6H_4NH_2)_3$, isomeres *p-Rosanilincyanhydrat* darzustellen; er erhielt aber *Doppelsalze* desselben:

$HgCl_2.C_{19}H_{18}N_3$, aus $HgCl_2$ und p-Fuchsin, dünne Tafeln.
$HgCl_2.CN.C_{19}H_{18}N_3$, aus $HgCl_2$, p-Fuchsin und HCN, grüne Krystalle.
$HgCl.(CN)_2.C_{19}H_{18}N_3$, aus $Hg(CN)_2$ und p-Fuchsin, grüne Nadeln.
$Hg(CN)_2.C_{19}H_{18}N_3$, aus $Hg(CN)_2$, p-Fuchsin und HCN, grüne Tafeln.
$Hg(CN)_4.(C_{19}H_{18}N_3)_2$, aus $Hg(CN)_2$, p-Fuchsin und HCN, grünes Pulver.

Alle diese Verbb. zeigen die Eigenschaften wirklicher Doppelsalze; die beiden letzten geben mit sd. W. Hydrocyan-p-rosanilin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1702 bis 1707. 29/7. [12/7.] Rom. Istituto chim.) v. SODEN.

Gust. Komppa, *Zur Konstitution des Cumarons.* Gegenüber der Arbeit von DENNSTEDT und AHRENS (S. 113), in welcher die Existenz eines fünfgliederigen Ringes im Cumaron angezweifelt wird, beruft sich Vf. auf seine von jenen Autoren nicht zitierte Arbeit (**94**. I. 274), in welcher der synthetische Beweis für einen solchen geliefert ist. Auf ähnlichem Wege ist auch neuerdings das analoge Thionaphten, $C_6H_4{<}\overset{CH}{\underset{S}{>}}CH$, dargestellt worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1643 bis 1644. 29/7. [9/7.].) FROMM.

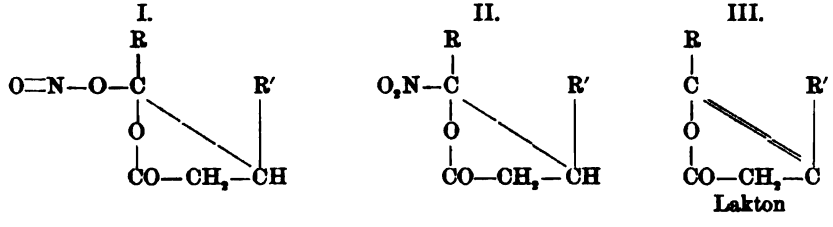
G. Bouchardat und **Tardy**, *Über die von einem Rechts-Pinen, dem Eukalypten, abgeleiteten Alkohole.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 765—69. — C. **95**. II. 298.) HESSE.

A. Béhal und **Blaise**, *Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Campholensäure.* Beim Einleiten von NO_2 in inaktive Campholens. bilden sich blaue Krystalle, welche bei weiterem Einleiten zu einer blauen Fl. schm. Nach der Behandlung mit $KHCO_3$ bleibt ein blaues, bald krystallisierendes Öl zurück, aus A. in blauen (Kupfervitriol) Blättchen, $C_{10}H_{15}NO_3$, F. 134,5°. Diese Verb. verwandelt sich am diffusen Licht in eine weiſse, wahrscheinlich polymere Verb. Vff. nennt diese zwei Modifikationen *Cöruleonitrosocampholenolid* und *Leukonitrosocampholenolid.* Die weiſse Modifikation ist unl. in k. A., Bzl., Eg., Chlf. etc., in welchen Lösungsmitteln die blaue Form ll. ist. In der Wärme bildet auch die weiſse Verb. eine blaue Lsg. Mit alkoh. Kali

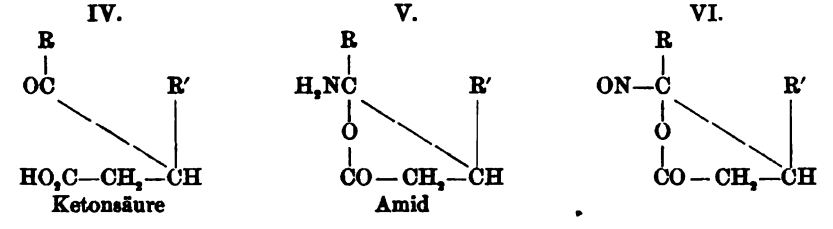
vorsichtig behandelt, bildet das Cöruleonitrosocampholenolid eine rote Azo- oder Azoxyverb., welche durch Behandlung mit Natriumamalgam farblos wird, mit HgO ihre ursprüngliche Färbung wieder annimmt. Der mit Natriumamalgam behandelte rote Farbstoff reduziert in der Kälte FEHLING'sche Lsg. Beim Erhitzen mit Sn und Eg. bildet das Cöruleonitrosocampholenolid ein ungesättigtes Lakton, F. 31,5°, und ein Acetat einer Amidoverb., F. 97°.

Nitrocampholensäure, $C_{10}H_{15}NO_4$, bildet sich bei Einw. von überschüssigem NO_2 auf Campholens., F. 175°, schon von KACHLER und SPITZER dargestellt u. benannt. Dieselbe ist aber keine S., sondern ein Lakton. Beim Kochen des Nitrocampholenolids, wie Vff. die bisher Nitrocampholensäure genannte Verb. nennen, mit $KHCO_3$ bildet sich ein in der wss. Fl. unl. Öl, $C_{10}H_{14}O_2$, K_{17}. 193°, F. 31,5°, das *Didehydrocampholenolid* bildet beim Lösen in Alkalien in der Hitze und Ausfällen mit Essigs. die *Didehydroketocampholensäure*, $C_{10}H_{16}O_3$, F. 126°, durch längeres Erhitzen auf 150° regeneriert die S. das Lakton. — Die Reduktion der Nitrocampholensäure ist von KACHLER u. SPITZER ausgeführt (Monatsh. f. Ch. **4**. 650). Das von ihnen erhaltene Chlorhydrat, $C_{10}H_{17}NO_3HCl$, sublimiert bei 200° ohne Zers., F. 260°. Das Acetat ist sehr charakteristisch, krystallisiert aus A. sehr schön, F. 97°.

Konstitution. Vff. schließen aus ihren Verss., daß dem Nitrocampholenolid die beiden tautomeren Formen I. und II. zukommen. Das Lakton, die Ketonsäure und



das Aminocampholenolid haben dann die Formeln III., IV. und V. Die doppelte Bindung des Laktons könnte auch die Stellung δ haben. — Dem Cöruleonitroso-



campholenolid erteilen Vff. die Formel VI. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 256 bis 259. [29/7.*].) HESSE.

P. Friedländer und **J. Weisberg**, *Über die Oxydation des Nitronaphtalins.* (Vorl. Mittlg.) Wird Nitronaphtalin mit der fünffachen Menge wss. Kaliumpermanganatlsg. gekocht, vom Braunstein abfiltriert u. das Filtrat eingeengt, so erhält man nur wenig der wl. Nitrophtalsäure. Im Filtrat von dieser S. befinden sich Ketonss., wie sich durch Phenylhydrazin nachweisen läßt. Wird die alkal. Reaktionsfl. mit Eisenvitriol reduziert, so lassen sich derselben durch Essigäther zwei Verbb. entziehen, deren eine Vff. als *Isatincarbonsäure* ansprechen. Diese S. ist ll. in W., l. in A., Ä., Eg. und Essigäther, swl. in Lg. und aromatischen KW-stoffen, man erhält sie in schönen, ziegelroten Krystallen aus siedendem Nitrobenzol; dieselbe bräunt sich bei 200° und ist bei ca. 260° zers., bildet ein in h. W. ll. Barytsalz, $(C_9H_4NO_4)_2Ba$,

auch ein wl. Silbersalz. Das Barytsalz giebt in k. wss. Lsg. mit Barytwasser eine ähnliche Farbenerscheinung wie das Isatin. Durch Behandlung mit konz. H_2SO_4 u. Thiophen läßt sich die S. in eine neue Verb., wahrscheinlich *Indophenincarbonsäure*, durch Behandlung mit Phosphorchlorid und darauffolgende Reduktion mit HJ in *Indigocarbonsäure* überführen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1641—43. 29/7. [12/7.] Karlsruhe. Chem. Lab. Techn. Hochsch.) FROMM.

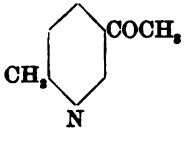
Peter Knudsen, *Über substituierte Amidoabkömmlinge des Aldehydcollidins.* Das aus Aldehydammoniak und Paraldehyd dargestellte *Aldehydcollidin* enthält geringe Mengen *Trimethylpyridin*; beide Basen lassen sich durch Umkrystallisieren ihrer Pikrate aus h. W. trennen, indem das Aldehydcollidin ein swl. Pikrat bildet. Das aus Aldehydcollidin durch Bromieren in HCl-Lsg. gewonnene *Bromcollidin* reagiert leicht mit primären Aminen:

$$C_6H_6N.CHBr.CH_3 + 2NH_2R = C_6H_6N.CH(NHR)CH_3 + NH_2R.HBr.$$

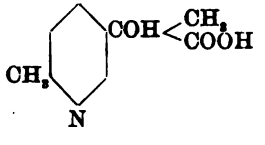
Methylamidocollidin, $C_6H_6N.CH(NH.CH_3)CH_3$; äquivalente Mengen Br-Collidin + NH_2CH_3 werden in alkoh. Lsg. auf 100° (Rohr) erhitzt; nach Abfiltrieren des NH_2CH_3.HBr und Abdestillieren des A. wird der Rückstand mit W. und Weins. behandelt, die weinsaure Lsg. der Base mit Ä. ausgeschüttelt u. die Base mit Alkali abgeschieden. Wasserhelle Fl., K. 223—225°, physiologische Wirkung nach Prof. FRÖHNER, ähnlich der des Nikotins, HCl-Salz, F. 177°, Pt-Salz, F. 243°, *Nitrosoverbindung*, $C_9H_{11}N_3O$, gelbes Öl. — *Anilidocollidin*, $C_6H_6N.CH(NH.C_6H_5)CH_3$; äquivalente Mengen Anilin und Br-Collidin werden 2 Stdn. in alkoh. Lsg. gekocht, A. und überschüssiges Anilin mit H_2O-Dampf abgetrieben und die Base mit Alkali abgeschieden. Reinigen durch Behandlung mit Tierkohle in Eg.-Lsg. und Krystallisieren aus A., F. 145—146°. HCl-Salz, F. 201—202°, Pt-Salz, Prismen. *Acetylanilidocollidin*, schneeweiße Stäbchen, in W. unl., F. 100°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1759—61. 29/7.) v. SODEN.

P. Knudsen, *Über Abkömmlinge einer Pikolin-α-milchsäure.* Durch Kochen von pikrinsaurem Bromcollidin mit W. und einer entsprechenden Menge Na-Acetat erhält man das *Pikrat* des *Pikolylmethylalkins* (**92**. I. 916), welches mit NaOH-Lauge die freie Base liefert. Dieselbe wird mit Ä. aufgenommen und kann durch H_2O-Dampfdestillation, wobei sie zurückbleibt, von Verunreinigungen getrennt werden. Das reine Pikolylmethylalkin, $C_6H_3N.CH(OH)CH_3$, ist eine blätterig krystallinische M., F. 36—37°, K. 252—253° (unkorr.); Pt-Salz, F. 176—177°. Durch Reduktion des Alkins mit Na und A. erhält man ein bei 164—168° sd. Öl, identisch mit dem *Copellidin*, $C_8H_{17}N$ (α-Methyl-β_1-äthylpiperidin); durch Oxydation mit CrO_3 in Eg. entsteht *Pikolylmethylketon* (I.), aromatisch riechendes Öl, K. 232—233° (unkorr.), Pt-Salz, F. 195°.

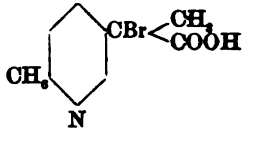
I.



II.



III.

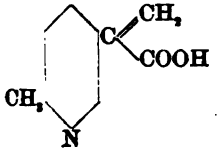


Dieses Keton giebt mit fast wasserfreier HCy leicht das *Cyanhydrin* $C_9H_{16}N_2O$, Nadeln aus Bzl., F. 103—104°, aus welchem durch Verseifung mit k. rauchender HCl quantitativ *Pikolin-α-milchsäure* (II.), glänzende Blättchen, F. 158—159°, entsteht. Dieselbe wird durch Behandeln der Reduktionsmasse mit $Ba(OH)_2$, Reinigen des Ba-Salzes mit absol. A. und Zerlegen mit H_2SO_4 gereinigt, ist all. in W. u. A., unl. in Ä., Bzl. u. Lg. Die Säure bildet amorphe, all. (außer Cu-Salz) Metallsalze;

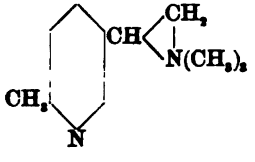
das HCl- (F. 190—191°), HBr- (F. 219—220°), Pt- und Au-Salz (F. 114°) sind krystallinisch. Durch Verteilen von 2 g Pikolinmilchs. in einer Lsg. von 20 g PBr_3 in 200 g CS_2, Abdestillieren des CS_2 und Erhitzen des Rückstandes auf 130—140° (1½ Stunde), Waschen mit Ä., Lösen des Rückstandes in Wasser, Eindunsten im Exsikkator bis zur Sirupkonsistenz und Extrahieren mit Aceton erhält man *Pikolin-α-brompropionsäure* (III.) als Sirup, welcher mit $AuCl_3$ und HBr ein in dunkelvioletten Tafeln krystallisierendes $AuBr_3$-Doppelsalz, F. 156—157°, bildet. Die S. zersetzt sich leicht; ihre Metallsalze zerlegen sich schon beim Stehen in kalter wss. Lsg. in Br-Metall und *Pikolinakrylsäure* (IV.), eine braune, sirupöse Masse, $AuCl_3$-Doppelsalz, F. 167—168°.

Einw. von Aminbasen auf Pikolin-α-brompropionsäure. Eine wss. Lsg. der S. wird unter Kühlung mit geringem Überschuſs einer wss. $N(CH_3)_3$-Lsg. im Rohr einige Stunden schwach erwärmt. Die äth. Lsg. des Reaktionsprod. (pikolinakryls. $N(CH_3)_3$ bleibt unl. zurück) läſst sich durch Dest. mit H_2O-Dampf in flüchtige u. nicht flüchtige Anteile zerlegen. Die flüchtige, ölige, in W. ll. Base, welche sich auch durch Lösen in $Ba(OH)_2$-W. u. Ausäthern sehr rein gewinnen läſst, ist *Trimethylamidocollidin* (V.); $(C_{11}H_{18}N_2(AuCl_3)_2$, F. 136—138°; $C_{11}H_{18}N_2.2HCl(AuCl_3)_2$, F. 159 bis 160°), während die nicht flüchtige, O-haltige Base $C_{12}H_{18}N_2O_2$ (Au-Salz, F. 141 bis 143°) wahrscheinlich die Konstitution VI. hat. Analog diesen Bildungen erhält man aus $NH(CH_3)_2$ und Pikolin-α-brompropions. neben Pikolinakryls. das *Dimethylamidocollidin*, $C_{10}H_{16}N_2$; Au-Salz, F. 168°.

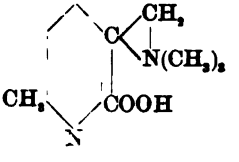
IV.



V.



VI.



Einw. von HBr auf Pikolinakrylsäure. Es bildet sich beim Lösen von Pikolinakryls. in 50% HBr, Konzentrieren über H_2SO_4 im Vakuum und Fällen mit $AuCl_3$ das Doppelsalz der Pikolin-α-brompropionsäure, $C_9H_{10}Br.NO_2.AuBr_3$, F. 156 bis 157°. — Die vorstehende Unters. bildet ein Analogon zu den von Hardy und Calmels in den Compt. rend. veröffentlichen Arbeiten über die Konstitution des Pilocarpins und die Umsetzung der Pyridinbrompropions. mit $N(CH_3)_3$; auf Grund der vom Vf. bezüglich der letzteren Rk. erhaltenen abweichenden Resultate hält derselbe es für möglich, daſs H. und C. nicht die α-, sondern die β-Brompropionsäure unter den Händen gehabt haben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1762—73. 29/7. Berlin. Chem. Inst. d. tierärztl. Hochsch.) v. Soden.

L. Marchlewski, *Zur Konstitution der Glucoside und der Glucose.* Vf. verteidigt seine Glucosidformeln gegen E. Fischer (vgl. S. 39) ohne neue Verss. und hält an denselben fest. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1622—23. 29/7. [3/7.] Manchester. E. Schunck's Lab.) Fromm.

Fr. Konek von Norwall, *Über die Einwirkung von Natrium und Amylalkohol auf Cinchonin* (vergl. S. 138). Bei Verwendung von Amylalkohol nimmt das Cinchonin vier Wasserstoffatome auf. Die freie Hydrobase wurde nicht isoliert, vielmehr ihre äther. Lsg. über eine Lsg. von Kaliumnitrit geschichtet und mit H_2SO_4 angesäuert. So entsteht eine Verb., welche rein bei 200° schm., die Liebermann'sche Nitrosork. zeigt und der Formel $C_{19}H_{26}N_4O_4$ entspricht. Die Verb. ist nach ihrem Verhalten *salpetrigsaures Nitrosotetrahydrocinchonin*. Demnach ist das Cinchonin durch die Reduktion in Tetrahydrocinchonin, eine sekundär-tertiäre Base, verwandelt

worden; in der letzteren ist durch die salpetrige Säure das sekundäre Stickstoffatom nitrosiert worden und am tertiären eine Salzbildung vorgegangen. Das freie Nitrosotetrahydrocinchonin scheint aus Ä. zu krystallisieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1637—41. 29/7. [8/7.] Budapest. Allgem. chem. Lab. d. Techn. Hochsch.) FROMM.

Pietro Palladino, *Über ein neues Alkaloid im Kaffee.* (L'Orosi **18**. 149—54. — C. **95**. I. 884.) HESSE.

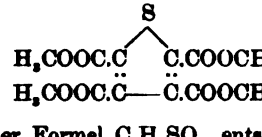
Ferd. Tiemann und **Paul Krüger**, *Zum Nachweis von Ionon und Iron.* Der Nachweis beider Prodd. gelingt durch Überführung derselben in die Semicarbazone und p-Bromphenylhydrazone. — *Iononsemicarbazon*, $C_{13}H_{20}$: N.NH.CO.NH_2. Darst.: Durch Eintragen von gepulvertem schwefelsauren Semicarbazid in Eg., welcher die äquivalente Menge Na-Acetat gel. enthält, gewinnt man nach 24-stünd. Stehen eine Lsg. von essigsaurem Semicarbazid, zu welcher die iononhaltige Fl. gesetzt wird. Das nach dreitägigem Stehen gebildete Semicarbazon wird aus dem mit viel W. versetzten Reaktionsgemisch mit Ä. ausgeschüttelt, Ä. mit Sodalsg. ausgeschüttelt, abgedunstet u. Ä.-Rückstand, nach dem Waschen mit Lg., aus Bzl. und Lg. umkrystallisiert. Nadeln, F. 109—110°, in A., Ä., Eg., Bzl. l., in Lg. fast unl. — *Ironsemicarbazon*, $C_{13}H_{20}$: N.NH.CO.NH_2, wird ebenso dargestellt und bildet ein Öl. Aus der Lsg. eines Gemenges beider Semicarbazone in ligroinhaltigem Bzl. krystallisiert Iononsemicarbazon aus. — Darst. von *schwefelsaurem Semicarbazid.* Hydrazinsulfat wird in wss. Lsg. mit Soda neutralisiert, Kaliumcyanat im geringen Überschuſs zugefügt, nach 12 Stunden mit H_2SO_4 angesäuert, ausgeschiedenes Hydrazodicarbonamid abfiltriert, Filtrat vorsichtig alk. gemacht, mit Aceton geschüttelt, das auskryst. Acetonsemicarbazon in alkoh. Lsg. mit berechneter Menge H_2SO_4 versetzt und das ausfallende schwefelsaure Semicarbazid mit A. gewaschen. — *Ionon-p-bromphenylhydrazon*, $C_{13}H_{20}$: N.NH^1.C_6H_4.Br^4, scheidet sich als weiſslicher Nd. beim Versetzen einer k. Lsg. von *p-Bromphenylhydrazin* in Eg. mit Iononlsg. ab. Umkrystallisieren aus h. CH_3OH; glänzende Blättchen, F. 140—145°, l. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, fast unl. in W. Beim Kochen mit Eg. bildet sich *Isoionon-p-bromphenylhydrazon.* Bei Darst. und Reinigung des Iononhydrazons sind gewisse Vorsichtsmaſsregeln nötig. — *Iron-p-bromphenylhydrazon*, $C_{13}H_{20}$: N.NH.C_6H_4.Br, wird in analoger Weise erhalten; F. 168—170°, Nadeln. — Die Umwandlung des Ionons u. Irons in die p-Bromhydrazone ist vollständig; gröbere Verunreinigungen, Ketone u. Aldehyde, sowie in verd. Eg. unl. Körper müssen bei der Bestimmung vorher entfernt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1754—58. 29/7. [Juli.] Berlin und Holzminden.) v. SODEN.

Alfred C. Chapman, *Einige Derivate des Humulens.* Der Vf. hat früher (**95**. I. 223) das aus dem äth. Öl des Hopfens isolierte Sesquiterpen als *Humulen* beschrieben u. ein Nitrosochlorid, F. 164—165°, und ein Nitrolpiperid, F. 153°, daraus bereitet. Wird in eine äth. Lsg. des letzteren trockener Chlorwasserstoff geleitet, so fällt das Chlorhydrat des Nitropiperids, $C_{15}H_{24}NO.NC_5H_{10}.HCl$, aus; das Platindoppelsalz desselben krystallisiert aus A. in rötlichen Nadeln vom F. 187—189°. Erhitzt man Humulennitrosochlorid mit einem Überschuſs von Benzylamin, so entsteht *Humulennitrolbenzylamin*, welches nach Krystallisation aus abs. A. bei 136° schm., das Chlorhydrat hat F. 187—189°. Durch Einw. von Salpeters. auf ein Gemisch von Humulen und Amylnitrit in Eg. entsteht Humulennitrosat, $C_{15}H_{22}N_2O_4$. Dasselbe krystallisiert aus Bzl. in kleinen, farblosen, bei 162—163° schm. Nadeln. Behandelt man eine Lsg. von Humulen in PAe. mit Stickstofftrioxyd, so entsteht *Humulennitrosit*, $C_{15}H_{24}N_2O_3$. Man erhält diese Verb. durch Krystallisation aus sd. A. in prächtigen, dunkelblauen Nadeln vom F. 120°. Die Mutterlauge dieser Krystalle giebt farblose Krystalle, die umkrystallisiert bei 166—168° schmelzen und mit der blauen Verb. isomer sind. Die letztere kann durch langes Kochen ihrer alkoh. Lsg.

fast vollständig in die weiſse Substanz umgewandelt werden. (Chem. News **72**. 47. 26/7.; London Chem. Soc. [20/7.*].) BODLÄNDER.

Nicolai Kromer, *Vergleichende chemische Untersuchungen einiger Convolvulaceenharze.* (Forts. von S. 449.) Bei der Zerlegung der *Jalapinsäure* wie *Scammoninsäure* mit verd. Mineralss. wurde nur die Ggw. einer Glykose, sowie die eines festen Körpers, der *Jalapinolsäure*, resp. *Scamminolsäure* nachgewiesen. Zus. beider SS. $C_{16}H_{30}O_2$. Der Zucker ist wahrscheinlich Dextrose. — Bei der Vergleichung der bei der Hydrolyse der Scammonins. und Jalapins. gewonnenen Resultate findet man, daſs beide Körper, sowie ihre Spaltungsprodd. identisch sind. Eine definitive Formel läſst sich jedoch für die Jalapins. noch nicht feststellen, weil die der Jalapinolsäure nicht vollkommen sicher ist. — Aus den alkoh. Lagg. des Jalapins wurde eine aus A. in weiſsen, groſsen Blättchen krystallisierende Substanz der Formel $C_{16}H_{30}O$ abgeschieden. — Vf. hat das *Turpethin*, den wirksamen Bestandteil der Turpethwurzel, einer erneuten Unters. unterzogen und gefunden, daſs die prozentische Zus. mit der des Jalapins übereinstimmt. Bei der Spaltung mit $Ba(OH)_2$ erhält man neben flüchtigen Prodd. die nicht flüchtige Turpethinsäure, welche gereinigt fast weiſs ist. (Forts. folgt.) (Z. Österr. Apoth.-V. **49**. 479—84. 20/7. Dorpat. Univ.) v. SODEN.

Arthur Michael, *Über die Addition von Schwefel zu ungesättigten organischen Verbindungen.* Aus Fumaräthylester und Schwefel erhält Vf. durch 20-stünd. Erhitzen auf 205—210° ein nicht destillierbares Öl, dem er nach der Analyse die Formel $S<\begin{matrix}CH.COOC_2H_5\\ \vdots\\ CH.COOC_2H_5\end{matrix}$ zuschreibt. Aus Acetylendicarbonsäureäthylester erhält Vf. beim Erhitzen mit Schwefel auf 150—160° ein Prod. K_{20}. 240—250°, das der Zus. $C_4S(COOC_2H_5)_4$ nahe kommt, wurde der Methylester verwendet, so entsteht eine Verb. F. 126—128°, Prismen aus A., welche Vf. als ein Thiophenderivat (s. nebenstehende Formel) anspricht, die freie Säure aus diesem Ester wurde noch nicht rein erhalten. Durch Erhitzen von Crotonsäuremethylester mit Schwefel auf 180—190° erhält Vf. ein Additionsprod. K_{20}. 195—200°, das der Formel $C_8H_8SO_2$ entspricht. Aus Styrol und Schwefel erhält Vf. bei 150 bis 160° ein Öl, das sich bei der Dest. zersetzt und der Zus. C_8H_8S nahe kommt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1633—37. 29/7. [6/7.] TUFT's College. Mass. U. S. A.) FROMM.



L. Edna Walter, *Notiz über Thioderivate der Sulfanilsäure.* Bei der Einw. von Kaliumxanthat auf diazotierte Sulfanils. entsteht das ll. krystallinische Sulfonatxanthat, $SO_3K.C_6H_4.S.CS.OC_2H_5$. Dasselbe unterliegt der Hydrolyse auf zwei verschiedenen Wegen u. geht durch dieselbe in das Sulfhydrid, $SO_3K.C_6H_4.SH$, u. das Sulfäthid, $SO_3K.C_6H_4.SC_2H_5$, über. Ersteres unterliegt sehr schnell der Oxydation, wobei das entsprechende Disulfid erhalten wird. Bei Anwendung von S. für die Hydrolyse ist das Disulfid das einzige Prod., bei Anwendung von Alkalien erhält man neben dem Disulfid das Sulfäthid, und letzteres in um so gröſserer Ausbeute, je konzentrierter das Alkali ist. Man erhält das Sulfäthid am bequemsten durch Erhitzung des trockenen Xanthats auf etwa 200°, wobei nur eine geringe Menge des Disulfids entsteht. Das Kaliumdisulfid krystallisiert in Nadeln, ist sll. in W., wl. in A. und giebt ein bei 142° schm. Sulfochlorid und ein bei 253° schm. Sulfonamid. Das Kaliumsulfäthid ist in W. u. in A. sll. u. krystallisiert in sechsseitigen Tafeln; das Bariumsalz bildet charakteristische, rhombische Tafeln, das Sulfochlorid hat F. 33°, das Sulfonamid F. 134°. Durch Oxydation mit Permanganat wird das Sulfäthid in das entsprechende Sulfonat verwandelt, welches in W. l. ist u. ein bei 103,5° schm. Sulfochlorid bildet. Dagegen giebt das Sulfid sehr leicht bei Oxydation mit Per-

manganat Benzol-p-disulfonat. Auch das Xanthat wird durch Kaliumpermanganat direkt in das Benzol-p-disulfonat übergeführt; es ist sehr bequem, größere Mengen von Benzol-p-disulfos. auf diesem Wege darzustellen. Das aus der S. dargestellte Disulfochlorid $C_6H_4(SO_2Cl)_2$ schm. bei 136,5°, also einige Grade höher als nach der Angabe von KÖRNER und MONSELISE. (Chem. News **72**. 47. 26/7.; London Chem. Soc. [20/7.*].) BODLÄNDER.

Physiologische Chemie.

G. Bertrand, *Über den Nachweis u. die Gegenwart der Lakkase in den Pflanzen.* Die Lakkase, das bei Ggw. von Luft oxydierend wirkende Ferment des Saftes des Lackbaumes (**95**. I. 606) wurde in allen wachsenden Organen verschiedener Pflanzen nachgewiesen. Es wurde gefunden in den Wurzeln der Zuckerrübe u. Mohrrübe, in den Knollen der Georgine und der Kartoffeln, in den Sprossen der Spargel, im Klee, der Luzerne, dem Raygras, den Blättern des Erdapfels und der Zuckerrübe, in Äpfeln, Birnen, Quitten, Kastanien und in den Blumenblättern der Gardenie. Zum Nachweis der Lakkase dient am besten die Bläuung, welche eintritt, wenn man einige Tropfen Guajaktinktur in W. gießt, welches Lakkase enthält, oder auf einen frischen Schnitt der Organe bringt. Bei Ggw. von viel Lakkase wird die Oxydation energischer, und die Färbung geht allmählich in Grün, zuletzt in Gelb über. Ausgewachsene Organe enthalten nur sehr geringe Mengen Lakkase. Zur Isolierung der Lakkase fällt man den Saft von Wurzeln, Früchten, Knollen u. Rhizomen durch A. Grüne Organe läßt man 24 Stdn. mit Chlf. stehen u. fällt die über den koagulierten Geweben stehende Fl. mit A. Der Nd. wird abfiltriert, mit W. aufgenommen, filtriert, u. das Filtrat wird in die fünffache Menge A. gegossen. In dem hierbei erhaltenen Nd. ist die Lakkase enthalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 166 bis 168. [15/7.*].) BODLÄNDER.

Arthur G. Perkin und **L. Pate**, *Saure Verbindungen einiger natürlicher gelber Farbstoffe.* (J. Chem. Soc. London **67**. 644—53. — C. **95**. II. 406.) HESSE.

O. Hesse, *Über die Rinde und die Blätter von Drimys granatensis*, L. Die Cotorinden kamen nach HOLMES 1851 und 1852 mit Wintersrinde im Handel vor, so daß eine nahe Beziehung derselben zu einander vermutet werden konnte; eine vom Vf. durchgeführte Unters. ergab jedoch, daß die Wintersrinde weder Cotoïn, noch Paracotoïn enthält. Da nun Elborne die überraschende Mitteilung brachte, daß die Rinde von Drimys granatensis, gewissermaßen einer Varietät von Drimys Winteri, nach SCHUCHARDT Cotoïn enthalten soll, so untersuchte Vf. sowohl die Rinde, als auch die Blätter von Drimys granatensis L. und fand keine Spur von Cotoïn, so daß die gegenteilige Beobachtung von SCHUCHARDT nur auf einem Irrtum beruhen kann.

I. Die Rinde. Diese Rinde, Cotorinde von Merida, stimmt weder in der Farbe, noch sonst mit der Paracotorinde oder mit der echten Cotorinde überein. Sie bildet meist kurze, gelblichgraue, durch hellere, harte Zellenschichten in der Längsrichtung durchsetzte Stücke. Beim Zerkleinern entwickelt sich ein eigentümlicher, aromatischer Geruch, welcher etwas an jenen entsprechenden der echten Cotorinde erinnert. Aus der Rinde konnten isoliert werden: 1. *Drimin*, $C_{12}H_{14}O_4$ (F. ca 256°, schwach bräunliches, mikrokrystallin. Pulver; ll. in h. A., Chlf., Eg.; wl. in k. A.; alkoh. Lg. neutral), eine indifferente Substanz, die anscheinend weder Hydroxyl-, noch Alkylgruppen enthält. Sie wird mittels Essigsäureanhydrid nicht acetyliert und giebt mit HJ(D.1,7) kein Jodalkyl. — 2. *Drimyssäure*, (erdfarbige, pulverige Masse; ll. in A.; kl. in Ä., W.; ll. in Kalkmilch), nicht näher untersucht.

II. Die Blätter. Dieselben sind lederartig, oberhalb olivengrün, glänzend, unterhalb weifslich, matt, von einer starken Mittelrippe durchsetzt, eilanzettförmig, 10—12 cm lang, 3—4 cm breit, ganzrandig und am Ende ohne Stachelspitze. Aus den Blättern wurden isoliert: 1. *Drimol*, $C_{26}H_{56}O_2$ (F. 73—74°, kleine Nadeln oder gelatinöse, weifse, mikrokrystallin. Massen; ll. in h. A., h. Eg.; wl. in k. A.; unl. in W., Natronlauge), ein Wachsalkohol, enthält nur eine Hydroxylgruppe, welche leicht in Rk. tritt. Ob das Drimol noch ein zweites Hydroxyl enthält, wie wohl angenommen werden darf, mufs weiter untersucht werden.

Dasselbe giebt ein *Acetylderivat*, $C_{28}H_{57}(C_2H_3O)O_2$ (F. 42—43°, kleine, weifse Blättchen, ll. in Ä.. Chlf., h. Eg., h. A.), und ein Jodid, $C_{26}H_{57}JO$ (F. 47°, weifse Nädelchen aus h. A.; ll. in h. Eg.). — 2. Spuren von *Palmityldrimol* (?). — 3. Geringe Mengen von Drimolester einer öligen Säure (?). (Liebig's Ann. **286**. 369—76. 18/6. [2/4.].) Wachter.

O. Hesse, *Physcihydron und Protophyscihydron.* In der Mitteilung des Vf. (**95**. II. 655) über Flechtenstoffe soll die Formel für Physcihydron, $C_{16}H_{14}O_4$, und jene für Protophyscihydron, $C_{16}H_{12}O_4$, heifsen. Das Protophyscihydron steht zu Protophyscion in derselben Beziehung wie das Chrysophanhydroanthron zu Chrysophans. (Liebig's Ann. **286**. 376. 18/6. [2/4.].) Wachter.

C. Spengler, *Pankreatinverdauung des Sputums zum Sedimentieren der Tuberkelbacillen.* Gleiche Mengen von Sputum und mit Soda alkalisiertem, lauem W. werden nach Vermischung von Pankreatinpulver verdaut, wobei man zur Vermeidung von Fäulnis nach 2—3 Stdn. 0,1—1,0 g Carbols. (kryst.) zufügt. Zu dem durch Dekantieren von der Fl. getrennten Sediment setzt man wieder sodahaltiges W. zu und überläfst das Ganze noch einige Stunden lang der Brutwärme. Den Bodensatz wäscht man aus, trocknet ihn auf Filtrierpapier und untersucht auf Tuberkelbacillen, deren Färbbarkeit durch dieses Verf. keine Einbufse erleidet, sofern die Verdauung nicht allzu lange Zeit gewährt hat (Dtsch. med. Wchschr. **1895**. Nr. 15. Sep. v. Vf.) Proskauer.

A. Wróblewski, *Notiz über das Verhalten der Sulfocyansäure zu den Magenfermenten.* Nach den angestellten Verss. findet keine spezifische Einw. dieser Säure auf die Eiweifsverdauung durch Pepsin statt. Die Verdauung des Fibrins wird verzögert; doch nicht durch Beeinflussung des Pepsins, sondern durch die von der Sulfocyansäure hervorgerufene Schrumpfung des Fibrins. Pepsin l. sich leicht in der S. Caseïn wird aus den Alkalilsgg. nur durch sehr grofse Mengen der Rhodansalze ausgeschieden. Analog wird die Wirkung des Labfermentes gehemmt durch Einw. der Sulfocyans. auf das Eiweifs. Wahrscheinlich geht hierbei das Caseïn aus dem gequollenen Zustand in wahre Lsg. über, in der es durch Labferment nicht verändert wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1719—22. 29/7. [13/7.].) Schmitz-Dumont.

Johannes Tirmann, *Über die Aufnahme des Eisens in den Organismus.* (Forts. von S. 407.) Die Blutfarbstoffe, welche für die moderne Bluteisentherapie von grofser Wichtigkeit sind, sind bei den verschiedenen Tiergattungen nicht identisch. Über ihre Resorbierbarkeit war bis vor kurzem wenig bekannt. Die ausschliefsliche Ernährung mit bluthaltigem Fleisch, wie sie z. B. beim Hunde möglich ist, spricht direkt für die Aufnahme des zum Stoffwechsel nötigen Fe aus dem Blute. Für den Menschen dürften 20 mg resorbiertes Fe zur Deckung seines täglichen Bedarfs genügen, bei Blutkrankheiten ist das Aufnahmebedürfnis wesentlich gröfser. Die im pharmakol. Institut zu Dorpat angestellten Verss. über die Resorbierbarkeit von Blutfarbstoffen (an Menschen) führten zu dem Schlufs, dafs *krystallisiertes Hämoglobin* recht gut aufgenommen wird u. eine beträchtliche Steigerung des Harneisens bedingt. Auch *Hämatin*, von Prof. Kobert durch Koagulation von Blut bei Kochhitze unter

Zusatz von SS. dargestellt, wurde resorbiert, woraus folgt, daſs es gar nichts schadet, wenn Hämoglobin im Darmkanal in Hämatin umgewandelt wird. Derartige Blutpräparate, mit mehr oder weniger Reklame in den Handel gebracht, sind die *Hämoglobinpastillen* von PFEUFFER, das *kryst. Hämoglobin* von GRÜBLER, das *Hämatogen* HOMMEL's und das *Hämalbumin* DAHMEN's. Mit allen diesen Präparaten sind zum Teil recht günstige Erfolge erzielt worden. — KOBERT ist auf Grund eines mehrjährigen Studiums zu der Ansicht gekommen, daſs am geeignetsten zur Fe-Resorption gewisse Umwandlungsprodd. des Blutes sind. Hierher gehört das von ihm dargestellte *Hämogallol*, welches durch Versetzen von stromafreier konz. Rinderblutlsg. mit konz. wss. Pyrogallollsg. im Überschuſs entsteht. Es ist ein rotbraunes, in W. unl., geschmackloses Pulver, welches beim Auskochen mit A., der 7% H_2SO_4 enthält, seinen ganzen Gehalt an Blutfarbstoff (45—50%) in Form von Hämatin abgiebt. Das beste Lösungsmittel für Hämogallol ist verd. (unter 1%) wss. Lsg. von Natriumsuperoxyd.

Die Resorbierbarkeit des *Hämogallols* ist nach den Unterss. verschiedener Forscher eine vorzügliche, und sind die Wirkungen dieses Fe-Präparates bei blutarmen und chlorotischen Patienten in zahlreichen Fällen auſserordentlich günstig gewesen. BUSCH hat nachgewiesen, daſs bei konstanter Diät und Eingaben von 9,7 mg Fe in Form von Hämogallol die Menge des festgebundenen Harneisens um 150% gesteigert wurde. Zwei andere von KOBERT dargestellte Bluteisenpräparate, welche durch ihre fast vollständige Geschmacklosigkeit und Resorbierbarkeit sich auszeichnen, sind das *Zinkhämol* u. das *Hämol*. Das Zinkhämol erhält man durch Schütteln von stromafreier Blutlsg. mit chem. reinem Zn, bis die rote Farbe verschwunden ist; hierbei entsteht zuerst *Zinkparhämoglobin*, welches über 40° getrocknet seine hämoglobinartigen Eigenschaften verliert und das hämatinartige Zinkhämol bildet. — Durch Lösen von frischem Zinkparhämoglobin in kohlensaurem Ammon, Fällen des Zn mit H_2S, Abfiltrieren des ZnS und Entfernen des überschüssigen $(NH_4)_2S$ durch einen Luftstrom gewinnt man ein Filtrat, welches, mit HCl vorsichtig neutralisiert, einen graubraunen Nd. liefert, welcher ausgewaschen und scharf getrocknet das Hämol liefert. Zinkhämol und Hämol lassen sich ebenso leicht wie Hämatin, vor dem sie den Vorzug haben, daſs sie die Darmwandungen nicht in Form einer schmierigen M. belegen, sondern mit Hilfe des Pankreassaftes gel. und resorbiert werden, in Hämochromogen und Hämatoporphyrin umwandeln. (Pharm. Z. f. Ruſsland **34**. 433—39. 8/7.; 449—54. 15/7. 481—82. 30/7. Dorpat. Pharmakol. Inst.) v. SODEN.

P. Langlois und **G. Maurange**, *Über den Nutzen der Injektion von Oxysparteïn vor der Chloroformnarkose.* Vff. empfehlen auf Grund angestellter Vers. bei Chloroformnarkosen die Anwendung von Oxysparteïninjektionen. Das Chlorhydrat des Oxysparteïns vermindert in schwächerem Grade als Atropin die Erregbarkeit des Pneumogastricus und reguliert die Herzthätigkeit. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 263—66. [29/7.*].) SIEGERIED.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Rietschel und **Henneberg**, *Der Kafilldesinfektor, Apparat zum hygienisch sicheren Vernichten von Kadavern und Schlachthofabfällen unter Gewinnung von Dünger (Fleischguano), Fett und Leim.* Der Apparat hatverschiedene Verbesserungen der ursprünglichen Konstruktion (**92**. I. 229) erhalten. Die das eigentliche System bildenden drei Gefäſse sind beibehalten, und nur der Resipient ist durch Zwischenböden in zwei Räume geteilt worden, von denen der untere einen Dampfmantel erhalten hat. Das erste Gefäſs (*A*), der Sterilisator, hat jetzt in seinem zur Aufnahme des Rohmaterials bestimmten oberen Teile einen zweiten Cylinder aus

perforiertem Blech, so daſs zwischen beiden Cylindern sich ein ringförmiger Zwischenraum von etwa 2 cm bildet. In den inneren Cylinder werden ferner perforierte Doppelbleche eingestellt, welche das eingefüllte Material in Schichten von 20—25 cm Dicke zerlegen. Der in das Innere von *A* gelassene Dampf kann demgemäſs intensiver einwirken, wodurch die zur völligen Trocknung und Entfettung, sowie Sterilisation erforderliche Zeit herabgemindert wird. Füllungen von Fleisch und Knochen bedürfen nur noch 5—6 Stunden, von Organen und Eingeweiden 6—7 Stunden, um vollständig trocken zu sein. — Der Rezipient *B* hat zwei Abteilungen erhalten, um eine Emulgierung des darin sich ansammelnden Fettes mit dem Leimwasser zu verhindern, so daſs die Ausbeute an Fett, welches das wertvollste der verschiedenen Prodd. ist, eine sehr gute wird. Eine Wasserbrause zum Nachwaschen und eine Dampfspirale zum Wiederanwärmen gestatten, das Fett in besonders feiner Qualität zu gewinnen. Zugleich besitzt der App. jetzt eine Vorrichtung, das Leimwasser einzudicken und dadurch sogen. Faſsleim herzustellen. Schlieſslich hat auch der Kondensator verschiedene Abänderungen erlitten.

Das Fett und der Faſsleim können dem App. handelsfertig entnommen werden. Das aus *A* entnommene Material wird auf Fleischguano in der Weise weiter verarbeitet, daſs es in besonderen Trockeneinrichtungen getrocknet und gemahlen wird. Das in dem Kafilldesinfektor gewonnene Fleischguano ist fein mehlig, nicht merkbar fetthaltig und hält sich monatelang in offenen Haufen. Es enthält 9,75% P_2O_5, 9,15% N, 0,28% K_2O und 1,43% Feuchtigkeit. — Der N_3-Gehalt des Leimwassers beträgt ziemlich gleichmäſsig 11,66% der bei dem Eindampfen erhaltenen Trockensubstanz. Aus 100 kg Rohmaterial erhält man im Mittel 18 kg Dungpulver mit einem Werte von 13—15 Mark pro 100 kg, 5 kg Fett mit 40—46 Mark pro 100 kg, 8 kg Leim mit 12—16 Mark pro 100 kg. Ein App. von 1200 kg Inhalt würde einen Reingewinn von 2900 Mark bei wöchentlich nur dreimal vorgenommenem Betriebe und bei täglicher Arbeit einen solchen von 8200 Mark erzielen lassen. (Berlin **1895**; Sep. v. Vfl.) PROSKAUER.

R. Kayser, *Über die Beurteilung von Farbstoffen hinsichtlich ihrer Gesundheitsschädlichkeit.* In dem Gesetz vom 5/7. 87. wurden die ersten diesbezüglichen Grundlagen geschaffen. Von den Teerfarbstoffen wurden ausschlieſslich Korallin- und Pikrins. als gesundheitsschädlich bezeichnet. — Seitdem führte K. B. LEHMANN umfassende Unterss. über das Bleichromat aus (**93**. I 1036). Nach ROBERT und WOROSCHILSKY sind die Uranfarben giftiger als die des Arsens. Als Teerfarbstoffe, die Nahrungsmitteln nicht zugesetzt werden dürfen, giebt der Verein schweizerischer anal. Chemiker folgende an: Pikrins., Dinitrokresol, Martiusgelb = Dinitro-α-naphtol, Aurantia-Natrium- oder Ammoniumsalze von Hexanitrodiphenylamin, Orange II = Sulfanilsäureazo-β-naphtol, Metanilgelb = Natronsalz des m-Amidobenzolmonosulfosäureazodiphenylamin. Es sind durchweg solche, welche den allein berechtigten Farbstoff des Safrans vertreten sollen. Nach ERDMANN können Säurefarbstoffe allgemein als ungiftig gelten. Vf. teilt diese Ansicht nicht und hält jeden Farbstoff als Zusatz zu Nahrungs- und Genuſsmitteln des täglichen Gebrauchs für bedenklich, soweit nicht durch die Erfahrung oder durch einwandfreie physiologische Verss. seine Unschädlichkeit nachgewiesen ist. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **2**. 181—83. 25/6. Nürnberg.) HAEFCKE.

Pharmazeutische Chemie.

J. de Groot, *Liquor ferri albuminati Dr. Gram.* Dasselbe verhält sich nach Vf. wie ein Gemenge von Oxyd. ferr. dial. und Eiweiſs, nicht aber wie ein wahres Eisenalbuminat. Das GRAM'sche Präparat entwickelt, in alk. Lsg. der Elektrolyse

unterworfen, am negativen Pol keinen H, wie das Präparat Vfs., sondern setzt reichlich Eisen ab. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **7**. 193—94. Juli.) MUHLERT.

A. Schneegans, *Über die Salicylsäure in Radix Senegae.* Die Unters. ergab, daſs die getrocknete Senegawurzel ca. 0,06% Salicyls. im freien Zustande neben 0,01% Salicylsäuremethylester enthält. Um die freie S. neben dem Ester nachzuweisen, wird die Wurzel mit Ä. extrahiert, der äth. Auszug verdunstet u. der Rückstand mit warmem W. durchgeschüttelt; das wss. Filtrat giebt mit $FeCl_3$ eine violette Färbung, welche beim Schütteln mit Ä. nicht verschwindet. (Journ. d. Pharm. f. Els.-Lothr. **1895**. Nr. 6; Pharm. Ztg. **40**. 496. 31/7.) v. SODEN.

Benario, *Citrophen, ein neues Antipyreticum und Antineuralgicum.* Dieses von **Israel Roos** dargestellte Prod. entsteht aus 3 Mol. p-Phenetidin u. 1 Mol. Citronensäure unter Wasseraustritt. Es ist ein weiſses, nach Citronensäure schmeckendes Krystallpulver von der Zus. $C_6H_4OH\left(\begin{matrix}CO.NH\\OC_2H_5\end{matrix}>C_6H_4\right)_3$. (Apoth.-Ztg. **10**. 449. 29/6.) v. SODEN.

Eugen Woska, *Über Ferrum oxydato oxydulatum (Aethiops martialis).* Dieses früher offizinell gewesene Präparat (Österr. Pharmak. Ed. VI.) müſste nach seiner Darstellungsweise die Formel $Fe_3O_4 + H_2O$ haben. Die Unterss. ergaben, daſs nur sehr wenig Fe (0,27—1,8%) als Oxydul nach dem vorgeschriebenen Verf. erhalten wird. Durch Lösen von 7 g MOHR'schem Salz und 18 g Ammoniumeisenalaun in h. W. und Fällen mit NH_3, Auswaschen des Nds. mit h. W., Pressen und Trocknen über H_2SO_4 wurde ein Prod. gewonnen, welches ca. 8% des gesamten Fe in Form von Oxydul enthielt. (Pharm. Post **28**. 317—19. 7/7. Czernowitz. Chemisches Univ.-Laboratorium.) v. SODEN.

A. Tschirch, *Untersuchungen über die Sekrete.* 14. **M. Hohenadel**, *Über das Sagapen.* Das untersuchte Harz, bezogen von C. HAAF (Bern), zeigte in dunkelbrauner Grundmasse zahlreiche weiſsgelbe Mandeln und hatte einen dem Asa-foetita-Harz ähnlichen Geruch. Analyse: Ätherlösl. Harz 56,8%, äth. Öl 5,8%, W. 3,5%, Gummi 23,3%, Verunreinigungen 10,6%. — Darst. des Reinharzes. Das rohe Harz wird in Ä. gel. und die äth. Lsg. so lange mit viel PAe. ausgeschüttelt, bis eine Harzprobe nach Verdunsten des Ä. fast geruchlos ist. Dann wird das aus der rückständigen äth. Lsg. erhaltene Harz wochenlang mit Wasserdämpfen behandelt, bis das Destillat völlig geruchlos geworden ist. Das so gewonnene Reinharz war gelbbraun, hart und spröde, geschmack- und geruchlos, ll. in Ä., Chlf., NH_3, KOH-Lsg., l. in A., unl. in PAe., F. 74—76°. Es enthielt freies *Umbelliferon* (ca. 0,15%), welches mit konz. Natriumsalicylatlsg. (1 + 1) extrahiert wurde, u. keine Aldehyde. Mit verd. H_2SO_4 (1 + 5 anfangs, dann 1 + 3) monatelang erhitzt, wird das Harz zerlegt in Umbelliferon (ca. 15,7%) und einen Harzalkohol, das *Sagaresinotannol*, $C_{24}H_{38}O_5$ (ca. 40%), welcher dunkelbraune Farbe besitzt. Derselbe gehört zu den Resinotannolen; er giebt mit Essigsäureanhydrid, bezw. Benzoylchlorid ein Acetyl-, bezw. Benzoylderivat, nimmt ferner J und Br auf. Mit HNO_3 (D. 1,27) auf dem Wasserbade erwärmt bis zur Lösung, oxydiert sich der A. zu *Oxypikrinsäure* oder *Styphninsäure*, $C_6H(NO_2)_2(OH)_2$, woraus geschlossen werden kann, daſs das Harz ein *Umbelliferonsagaresinotannoläther* ist. — Äth. Öl aus dem Harz durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen, Farbe gelb, D. 0,905, K. 115—300°; die letzten Anteile beim direkten Destillieren sind tiefblau. Das Öl enthält 9,7% S. Beim Verseifen etc. erhält man geringe Mengen einer nach Valerians. riechenden S. Der blaue Farbstoff ist in dem äth. Öle nicht vorgebildet, sondern entsteht erst beim Destillieren. Die hochsd. blauen Anteile des Sagapenöles wurden mit denen anderer Öle (Baldrianöl, Wermutöl, Asa-foetitaöl, Kamillenöl, Schafgarbenöl, Galbanumöl) spektralanalytisch

untersucht, und schliefst sich Vf. den Ansichten von HOCK an, dafs sie alle einen gemeinsamen blauen Farbstoff, das *Azulen*, enthalten. Derselbe ist in den Ölen nicht vorgebildet. — Die botanische Unters. ergab, dafs die im Sagapenharz vorkommenden Pflanzenreste einer Ferulaart (F. Szovitsiana?) angehörten. (Arch. der Pharm. **233**. 259—86. 30/6. [20/3.] Bern. Pharm. Univ.-Inst.) v. SODEN.

A. Baur, *Über Burseraceen-Opoponax.* (Forts. v. S. 239.) *Mekkabalsam.* Der von GEHE bezogene braungelbe Balsam lieferte bei der Dest. mit Wasserdämpfen ein äth. Öl, welches gröfstenteils zwischen 140—170° sd. (unkorr.) u. in der Hauptsache wahrscheinlich aus Terpentinöl besteht. Der Balsam ist in NH_3-Fl. nicht vollständig l. u. bildet nur teilweise flüssige Seife. Die Harze scheinen in Form von Tannolen und Resenen vorhanden zu sein. (Arch. der Pharm. **233**. 241—52. 30/6.) v. SODEN.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Ben Saude, *Beitrag zu einer Theorie der optischen Anomalien der regulären Krystalle. Lissabon 1894.* Vf. sucht nachzuweisen, dafs die anomale Doppelbrechung regulärer Krystalle lediglich von einer abnormen Verteilung der Dichtigkeitsmaxima und -minima hervorgerufen werden kann. Vergl. das folgende Referat. (Jahrb. f. Mineral. **1895**. II. 1—4. Ref. BRAUNS.) HAZARD.

A. Ben Saude, *Über Korrosionserscheinungen an einem doppelbrechenden Alaun.* Unreine Alaunplatten bedeckten sich, in eine bei 14—15° gesättigte Alaunls. gehangen und der Sonnenwärme ausgesetzt infolge der Aufls. mit parallelen Riefen, welche immer den Kanten parallel gingen, die die angeschliffene Fläche mit einer durchschnittenen Oktaederfläche bildet. An reinen Krystallen zeigten sich die Gebilde nicht. Vf. sucht das Phänomen mit Dichtigkeitsdifferenzen zu erklären, während es wohl zwangloser durch kleine Abweichungen in der chemischen Zus. gedeutet werden kann. (Jahrb. f. Mineral. **1895**. II. 4—5. Ref. BRAUNS). HAZARD.

R. Brauns, *Einige Bemerkungen zu dem von Herrn Ben Saude gegebenen Beitrag zu einer Theorie der optischen Anomalien der regulären Krystalle.* Vf. weist die eben erwähnte Annahme BEN SAUDE'S zurück und stützt die von KLEIN und ihm vertretene Auffassung, dafs die Brechungsanomalien aus der Krystallform erklärt werden müssen. (Jahrb. f. Mineral. **1895**. II. 133—43.) HAZARD.

Boudouard, *Über die Zusammensetzung der Monazitsande von Carolina.* P. SCHÜTZENBERGER hat (**95** I. 871) in den Monazitsanden die Existenz einer durch Farbe und Absorptionsstreifen der Lösungen sich dem Didymoxyd nähernden Erde wahrscheinlich gemacht, die sich aber von jenem durch entschieden geringeres Molekulargewicht (323 statt 334, welchem das Atomgewicht 137,5 statt 143 des Metalls entsprechen würde) unterscheidet. Aus den in Anschlufs an die SCHÜTZENBERGER'schen ausgeführten Unterss. des Vf. geht hervor, dafs die Didymerde des Monazits ein niedrigeres Molekulargewicht hat als die des Cerits, und dafs die Trennung der seltenen Erden auf der verschiedenen Beständigkeit ihrer Nitrate gegen Hitze beruht, indem die mit niedrigerem Molekulargewicht beständiger sind als die mit höherem. Man kann aus dem Cerit die Erden, von denen das Molekulargewicht der des Didyms unter 328 bleibt, durch Erhitzen des Nitratgemisches auf 460° entfernen, während beim Monazit Didymerde von niedrigerem Molekulargewichte unzersetzt bleibt. Dieselbe verschieden starke Beständigkeit weisen die Sulfate auf, von denen die, welche auf das Atomgewicht 124 des Metalls (statt 137) führen, erst nahe der Weifsglut zerfallen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 273—75. [29/7.*].) HAZARD.

K. Natterer, *Tiefseeforschungen im Marmarameer.* Über die Stellung des Marmarameeres anderen Meeren gegenüber (vergl. **94.** I. 188). Dies Kapitel behandelt eingehend die Strömungs- und Schichtungsverhältnisse des W. in den mit dem Marmarameer in Verb. stehenden Meeren. Aus dem Schwarzen Meer strömt durch den Bosporus salzarmes W. in das Marmarameer ein, breitet sich oberflächlich aus u. fließt, wenig salzreicher geworden, durch die Dardanellen ab; durch die Dardanellen hingegen ergießt sich als Unterstrom salzreiches W. in das Marmarameer. Demgegenüber mußte die Beschaffenheit des Tiefseewassers unter dem zu erwartenden, durch das obenaufschwimmende salzsaure W. bedingten Abschluß von der Atmosphäre in erster Linie für die Frage in Betracht kommen, inwieweit die Bewegungsart des gesamten W. für chemisch-physikalische u. biologische Verhältnisse entscheidend ist. Weiterhin werden Ausrüstung des Schiffes und des darauf befindlichen chemischen Laboratoriums, sowie die zur Unters. der Wasserproben benutzten Methoden beschrieben. Von den Resultaten sei folgendes mitgeteilt:

Spezifisches Gewicht (Salzgehalt) der Wasserproben. Aus $D_{17,5}$. wurde nach Abzug von 1 der Salzgehalt in % durch Multiplikation mit dem für alle Meere fast ganz gleichen Faktors 131 gefunden. D. des Oberflächenwassers schwankte von 1,0159—1,0190, doch war es salzreicher als das zufließende W. des Schwarzen Meeres, so daß also eine geringe Durchmischung mit dem als Unterstrom eindringenden W. des Ägäischen Meeres, D. 1,0300, stattfinden muß. In den meisten Fällen ergab sich ein konstantes Ansteigen vom D. von der Oberfläche bis 5 u. 10 m Tiefe, in einigen war indes D. bei 10 m geringer, ein Zeichen, daß eine ausgiebige vertikale Durchmischung der oberen Wasserschichten fehlt. D. bei 50 mm wurde zu 1,0164—1,0295 gefunden, da für die meisten Proben D. nahe dem Maximum lag, so muß in dem 50 mm-Horizont hauptsächlich das vom Ägäischen Meer einströmende W. vorhanden sein. Im 500 mm-Horizont fanden sich immer noch einige Stellen mit niedrigem D., hervorgerufen durch untertauchendes Oberflächenwasser. Die ganze Wassermasse des Marmarameeres befindet sich in horizontal kreisender Bewegung, dieselbe drängt das schwere W. der Unterströmung an den Seiten des Meeres hinauf und saugt in der Mitte das leichte Oberflächenwasser nach unten; aus diesen Verhältnissen und den Erhebungen des Meeresbodens wird die eigentümliche Überlagerung von schwerem W. über leichtes erklärt.

Seetemperaturen. In diesem Abschnitt werden die Beziehungen zwischen den nicht von der Lufttemperatur abhängigen Wassertemperaturen und den Strömungs- und Schichtungserscheinungen des W. behandelt. Bedeutende lokale Schwankungen der Temperaturen erstrecken sich nur bis 300 m Tiefe, darunter herrscht gleichmäßige Temperatur von 14,1—14,6°. Durch Vermittelung der kreisenden Bewegung des Marmarameeres wird Sommerhitze und Winterkälte vom Oberflächenwasser leichter gegen unten abgelenkt u. dadurch eine der Fauna förderliche größere Gleichförmigkeit der Temperatur in den oberen Meeresschichten bewirkt; daher wohl der große Reichtum dieses Meeres an Tieren.

Sauerstoff findet sich bis in die größten Tiefen dieses Meeres in einer für das Tierleben hinreichenden Menge. Ein indirekter Beweis dafür liegt in dem Fehlen von FeS im Grundschlamm; denn bei mangelndem O würden durch Verwesung der zum Grunde gesunkenen organischen Substanzen die Sulfate des Meerwassers zu Sulfid reduziert aus den Fe-Verbb. des Grundschlammes FeS abscheiden. Das Oberflächenwasser enthält mehr O, als seinem Absorptionsvermögen entspricht. Der Überschuß rührt von der O-Produktion durch Seepflanzen her. Namentlich im südlichen, seichten Teile des Meeres ist dieselbe unter dem Einflusse des bis zum Grunde (100 m) dringenden Sonnenlichtes eine sehr reichliche. Durch die kreisende Bewegung der Wassermassen wird der produzierte O den tieferen Horizonten zugeführt. Im Zusammenhang mit den eigentümlichen Schichtungserscheinungen des W. zeigt

der O-Gehalt beträchtliche Schwankungen ohne Bezug auf die Meerestiefen. Während ein sich gleichbleibendes Minimum an Stellen von 200, 250 und 500 m Tiefe beobachtet wurde, ergab sich in gleichen u. gröfseren Tiefen an anderen Stellen ein weit höherer O-Gehalt. Obgleich der gröfste Teil der Wassermasse viel geringeren O-Gehalt als das Ozean- u. Mittelmeerwasser zeigt, können die Tiefseetiere gut gedeihen, weil ihnen durch die rasche Wasserbewegung O in genügender Menge zugeführt wird.

Organische Substanzen sind im W. nur in sehr geringer Menge gel. enthalten; am reichsten daran zeigt sich das den Meeresgrund durchdringende W. Die Menge des eiweifsartigen Teiles der gel. organischen Substanzen ist beträchtlichen Schwankungen unterworfen, welche in der Hauptsache auf die komplizierten Bewegungen der Wassermassen zurückzuführen sind. Trotzdem sind gewisse Beziehungen zwischen der Menge der eiweifsartigen Körper und der Meerestiefe nicht zu verkennen, insofern als sich dies Oberflächenwasser, die Zone des regsten Lebens, am reichsten an Albuminoid-N u. die Wasserproben aus den gröfsten Tiefen am ärmsten erweisen.

Weitere Beziehungen zur Wasserbewegung im Marmarameer. Zur Prüfung auf emporgeschobenes Tiefenwasser in den oberen Wasserschichten, sowie auf hinabgelangtes Oberflächenwasser in den Meerestiefen dient die Rk. auf N_2O_3, da in den oberen Meeresschichten keine Nitrite vorhanden sind, während in den dem Sonnenlicht unzugänglichen Meerestiefen dieselben auftreten, sobald das dorthin gelangte W. lange Zeit in der Tiefe bleibt. Eine bedeutende Ansammlung von N_2O_3 findet indessen in diesem Meere nicht statt, da die horizontale Bewegung der tiefen Wasserschichten die Nitrite schliefslich in die oberen Schichten führt, woselbst sie dem Pflanzenleben zugute kommen (düngende Wirkung der Meerestiefen auf die obersten Meeresschichten). Im Anschluſs an den wechselnden Br- und $CaCO_3$-Gehalt in den Schichten des Marmarameeres, verglichen mit den entsprechenden Gehalten des aus dem Schwarzen und Ägäischen Meere zuströmenden W. ergiebt sich, daſs sich das leichte, CaO-reiche W. des Schwarzen Meeres nur wenig mit dem aus dem Mittelmeer als Unterstrom eintretenden mischt, und daſs der aus den Zuflüssen des Schwarzen Meeres stammende $CaCO_3$ nahezu vollständig in das Mittelmeer weitergeführt wird. — Trotz des reichen tierischen Lebens in allen Wasserschichten fand sich nur in einer Wasserprobe eine die alk. Rk. aufhebende CO_2-Menge, da die als Stoffwechsel- oder Verwesungsprod. entstandene CO_2 aus den Tiefen durch die Wasserbewegung zur Oberfläche geschafft und dort durch die Seepflanzen assimiliert wird oder in die Atmosphäre entweicht. Durch Assimilation der CO_2 wird stellenweise die alk. Rk. des W. verstärkt. Die Durchsichtigkeit des W. ist nur halb so groſs, als die mittlere Durchsichtigkeit im östlichen Mittelmeer. Dies sowie die Schwankungen in den verschiedenen Teilen des Marmarameeres ist auf das durch lebhafte und wechselnde Wasserbewegung verhinderte Absitzen der organischen Schwimmkörperchen (Plankton) zurückzuführen. Der Gehalt an anorganischen suspendierten Partikelchen ist ganz gering. Der Bodenschlamm ist überall gleichartig, im wesentlichen Thon; etwas Doppelsilikate, SiO_2 und $CaCO_3$, Sulfate u. Sulfide fehlten gänzlich; ferner waren darin enthalten 0,0006% NH_3 u. 0,0471% NH_3 aus Albuminoiden. Bei dieser im Verhältnis zu der im Grundw. vorhandenen CO_2 sehr geringen NH_3-Menge ist von dem in den Meeresboden eindringenden W. keine fällende, sondern auflösende Wirkung vorauszusetzen. An diese lösende Kraft des Grundwassers knüpft Vf. die Vermutung, daſs allmählich eine Vertiefung und Flächenerweiterung des Marmarameeres zustande kommen wird. Der Abhandlung sind die ausgedehnten Beobachtungen in tabellarischer Übersicht, zwei Seekarten des Marmarameeres und auf sieben weiteren Tafeln das Expeditionsschiff nebst dem ganzen wissenschaftlichen App. in Abbildung angefügt. (Monatshefte f. Chemie **16**. 405—595. 20/7. [10/1.*] Chem. Labor. d. Univ. Wien.) SCHMITZ-DUMONT.

Analytische Chemie.

G. Lunge und **P. Zilchert**, *Untersuchung der Zähflüssigkeit von Gummi und Traganthlösungen mittels des Lunge'schen Viskosimeters.* Vff. fanden, daſs sich das LUNGE'sche Viskosimeter (**94.** II 536; **95.** I 936), und zwar in der als „Teerprüfer" beschriebenen Form für die Prüfung von Gummi- und Traganthsorten vorzüglich eignet. Man löst 750 g Gummi in 1 l W. durch mehrstündiges Schütteln und prüft bei 15°, indem man die Zeitdauer des Einsinkens bis zur Marke 1,200 beobachtet. Es wurden 19 Gummisorten geprüft, wobei sich zeigte, daſs die Viscosität ganz und gar nicht mit dem D. parallel geht. — Der Traganthschleim wurde in Kupferbechern von 15 cm Höhe und $8^1/_2$—9 cm Durchmesser und 600 ccm Inhalt hergestellt. In den tarierten Becher brachte man die für jeden Fall nötige Menge Traganth, lieſs 2—3 Stunden auf dem Dampfbade in 200 ccm h. W. quellen, stellte dann den Becher in ein Wasserbad, in dem er mit Ziegeln festgeklemmt werden konnte, und rührte (am besten mit einem durch Laboratoriumsturbine getriebenen Draht) 24 Stunden lang. Am Ende muſs der Schleim die gewünschte Konzentration haben und in seiner ganzen Masse gleichartig sein. Man prüft wieder bei 15° das Einsinken bis zur Marke 1,200. Die Prüfung von 9 Traganthsorten ergab weit gröſsere Unterschiede zwischen den einzelnen Sorten als beim Gummi; ferner, daſs die Viskosität weit stärker steigt und fällt als die Konzentration, und endlich, daſs die Handelspreise dem durch die Viskosität gemessenen Verdickungswert nicht genau entsprechen. (Z. Angew. Ch. **1895**. 437—39. 1/8. Zürich. Techn. Chem. Lab. d. Polytechn.) HAEFCKE.

N. Tarugi, *Verhalten der Thioessigsäure gegen Salzlösungen.* (L'Orosi **18**. 188 bis 198. — C. **95**. II. 183.) HESSE.

N. Tarugi, *Praktische Darstellung der Thioessigsäure und Gebrauch derselben bei der Toxikologie.* (L'Orosi **18**. 145—49. — C. **95**. II. 60.) HESSE.

A. Classen, *Zur quantitativen Analyse durch Elektrolyse.* JORDIS (S. 411) erhielt bei der elektrolytischen Abscheidung von Metallen nach der Oxalatmethode ungenügende Resultate. Hierzu wird bemerkt, daſs JORDIS nicht die gegebenen Vorschriften bei seinen Verss. eingehalten hat. (Ztschr. Elektrotechn. u. Elektrochemie **1895**. 181—82.) SCHMITZ-DUMONT.

H. Nissenson, *Bemerkungen zu dem Vortrage des Herrn Dr. Jordis, gehalten bei der diesjährigen Hauptversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft.* Vf. macht darauf aufmerksam, daſs Jordis mit der elektrolytischen Metallabscheidung nach dem Oxalatverfahren keinen Erfolg haben konnte, da er nicht die Vorschriften befolgte. (Ztschr. Elektrotechn. u. Elektrochemie **1895**. 183. Chem. Labor. d. Aktiengesellschaft zu Stolberg u. in Westfalen.) SCHMITZ-DUMONT.

W. Kelman und **K. Meissels**, *Eine Methode der maſsanalytischen Bestimmung der in Superphosphaten vorhandenen wasserlöslichen Phosphorsäure.* Primäres Natriumphosphat reagiert gegen Methylorange neutral, während sekundäres gegen Phenolphtaleïn neutral reagiert. Jedes Molekül Ätznatron, welches zu einer gegen Methylorange neutralen Lsg. zugefügt werden muſs, um dieselbe gegen Phenolphtaleïn neutral zu machen, entspricht demnach einem halben Molekül P_2O_5. Ist aber primäres Calciumphosphat zugegen, so erfolgt die Rk.:

$$3CaH_4(PO_4)_2 + 8NaOH = Ca_3(PO_4)_2 + 4Na_2HPO_4 + 8H_2O,$$

u. es macht ein Molekül Ätznatron $^3/_8$ Moleküle P_2O_5 gegen Phenolphtaleïn neutral. In Lsgg. der wasserlöslichen Phosphorsäure von Superphosphaten erfolgen beide Rkk.,

und man erhält ein zu hohes Resultat, wenn man annimmt, daſs 1 Mol. NaOH $^1/_2$ Mol. P_2O_5 entspricht, u. ein zu niedriges, wenn man annimmt, daſs 1 Mol. NaOH $^1/_3$ Mol. P_2O_5 äquivalent ist. Andererseits kann man im Filtrat von Tricalciumphosphat das sekundäre Natriumphosphat durch S. mit Methylorange als Indikator zurückmessen und erhält dann ein zu niedriges Resultat, wenn man annimmt, daſs ein Äquivalent S. $^1/_2$ Mol. P_2O_5 äquivalent ist. Das Mittel zwischen der ersten und der zweiten Titration ergiebt die wirkliche Menge der Phosphorsäure.

Es wird folgende auf diese Überlegungen basierte Methode vorgeschlagen. 20 g Superphosphat werden wie gewöhnlich gel., und die Lsg. wird auf ein Liter gebracht. 100 ccm werden mit Methylorange versetzt, genau neutralisiert und darauf mit Phenolphtaleïn und $^1/_2$-Normalnatronlauge behandelt, bis Neutralisation eintritt; es seien hierfür à Kubikzentimeter verbraucht worden. Die Bestimmung des Endpunktes der Titration erfordert wegen der Ggw. des Nd. groſse Aufmerksamkeit. Fernere 100 ccm der Lsg. des Superphosphats werden mit einem Überschuſs von Natronlauge versetzt, auf 250 ccm aufgefüllt, und 100 ccm werden hiervon abfiltriert. Diese werden mit Phenolphtaleïn versetzt, mit S. neutralisiert und dann mit Methylorange und $^1/_2$-Normalsäure titriert. Sind hierfür b ccm verbraucht worden, so ist $^1/_2$ (a + 2,5b) 0,0355 die Menge des P_2O_5 in 100 ccm der Lsg., d. h. in 2 g der Substanz. (Wiener Technologisches Museum 1894; Zeitschr. f. anal. Chemie **33**. 764; Chem. News **72**. 28—29. 19/7.) Bodländer.

Alb. Edinger, *Über die Bestimmung des Schwefels und des Chlors mittels Natriumsuperoxyds.* Sulfide lassen sich bekanntlich durch ein schm. Gemisch von Na_2O_2 und Na_2CO_3 leicht zu Sulfaten oxydieren. Bei Gemengen von Sulfiden und Chloriden hat das Verf. gewisse Vorteile. Ein Gemisch von CaS und $CaCl_2$ wird z. B. mit der zehnfachen Menge Na_2O_2 u. Na_2CO_3 über der Bunsenflamme schwach erwärmt, der Tiegelinhalt mit ganz verd. HNO_3 behandelt und in einem Teil der filtrierten Lsg. SO_3, in einem anderen Teil Cl gefällt.

Na_2O_2, auch BaO_2 eignen sich auch zur Cl- und S-Bestimmung solcher organischer Substanzen, welche nicht flüchtig sind oder durch die Ggw. von Baryt oder von Alkali in einen nichtflüchtigen Zustand übergeführt werden. Mit BaO_2 kann nur trocken im Pt-Tiegel, mit Na_2O_2 auch mit 3—4%ig. wss. Lsg. auf nassem Wege oxydiert werden. Das Verf. ist namentlich auch geeignet, gleichzeitig Pt und Cl in einem $PtCl_4$-Doppelsalz zu bestimmen. Benzolsulfosaures Na wurde mit konz. Na_2O_2-Lsg. eingedampft, sobald ölartige Konsistenz der Masse auftrat, über kleiner Flamme weiter erhitzt bis zum Schwarzwerden, darauf die M. in konz. Na_2O_2-Lsg. eingetragen, $^1/_4$ Stde. im Wasserbade erhitzt, angesäuert u. mit $BaCl_2$ gefällt. Das Verf. eignet sich für alle Sulfonss., auch für nichtflüchtige organische Cl-Verbb. Bei Pt-Salzen wird der Eindampfrückstand mit Na_2O_2 zuletzt schwach geglüht, mit HNO_3 angesäuert, Pt abfiltriert und im Filtrat Cl gefällt. (Z. Anal. Ch. **34**. 362—68. Freiburg i. B. Univ.-Lab.) Hefelmann.

H. Jay u. Dupasquier, *Über die Bestimmung der Borsäure.* Die getrocknete, gepulverte, von organischer Substanz befreite M. wird mit HCl oder H_2SO_4 leicht angesäuert und mit 25—30 ccm Methylalkohol in einen mit zwei Öffnungen versehenen Kolben gebracht. Durch die eine Öffnung geht bis zum Boden des Kolbens ein senkrechtes Rohr, welches am oberen Ende einen Kühler trägt, durch die zweite Öffnung geht ein Ableitungsrohr in einen zweiten ähnlichen Kolben bis auf den Boden des letzteren, in welchem sich eine Normalkalilsg. (1,2—3 ccm) befindet. Ein zweites Abfluſsrohr verbindet die senkrechte Röhre mit dem zweiten Kolben. Die beiden Kolben werden getrennt erhitzt, der Methylalkohol führt die Bors. aus dem ersten Kolben in den zweiten, wo sie durch die Kalilauge zurückgehalten wird. Der A. geht dann durch den Rückfluſskühler zurück und kann eine neue Menge S. in

den zweiten Kolben überführen. In der alk. Lsg. wird dann die Bors. nach Verdampfen des Methylalkohols titrimetrisch bestimmt. Mit Hilfe dieser Methode wurde die Bors. in tierischen und pflanzlichen Prodd. bestimmt. Bei reinen roten Weinen wurde gefunden 0,0105—0,022 g pro Liter, in Apfelwein 0,011—0,017 g pro Liter, im Urin 0,008—0,017 g pro Liter. In Knochen und Fleisch eines Ochsen wurde keine Bors. gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 260—62. [29/7.*].) HESSE.

Allerton S. Cushman, *Über eine neue Methode zur Trennung von Kupfer und Kadmium in der qualitativen Analyse.* (Z. Anal. Chem. **34**. 368—72. St. Louis. Mo. U. S. A. Lab. d. Washington-Univ. — C. **95**. II. 64.) HEFELMANN.

H. Fresenius und **A. Schattenfroh**, *Über den Nachweis und die Bestimmung von Metallen in fetten Ölen.* Vff. versetzten Sesamöl mit Oleaten von Pb, Fe, Zn, Al und mit Grünspan. Wie zu erwarten, ließen sich Fe, Al und Cu leicht in der Asche der Öle bestimmen, auch Zn mit geringem Verlust. Alle genannten Metalle waren auch durch Ausschütteln mit verd. HNO_3 vollständig zu extrahieren. Pb wurde am besten durch Fällen der äth. Fettlsg. mittels H_2SO_4 abgeschieden. Bei Cu gelang die Abscheidung auch durch Fällen der mit HCl angesäuerten äth. Lsg. durch H_2S-Wasser, bei Fe durch Fällen mit NH_4SH. (Z. Anal. Chem. **34**. 381—90. Wiesbaden. Lab. v. R. FRESENIUS.) HEFELMANN.

Josef Schneider, *Ein neues Indigotinbestimmungsverfahren.* Dasselbe stellt eine Modifikation des alten Verfahrens von W. STEIN dar. Letzterer kocht 0,2 g Indigo 15 Minuten mit 20 ccm derjenigen Teeröle, die über 180° sd. Die Lsg. gießt man durch ein Filter ab und wiederholt das Auskochen mit 10 ccm so lange (mindestens dreimal), bis das Indigotin ausgelaugt ist, worauf das ausgekühlte Filtrat mit dem doppelten Volum Ä. versetzt und durchgeschüttelt wird. Nach einer Stunde wird durch ein gewogenes Filter filtriert, mit Ä. nachgespült und bei 100° getrocknet. Die vom Vf. vorgeschlagene Verbesserung betrifft zweierlei: die Verwendung eines einfachen Auslaugeapp. und eines einheitlichen, auf Indigotin nicht einwirkenden Lösungsmittels, des Naphtalins. — Man sd. 50 g rektifiziertes Naphtalin im $^1/_4$ l-Erlenmeyerkolben, in den mittels Korkes ein 15 mm weites u. 1 m langes Kühlrohr eingefügt ist, das unterhalb des Korkes eine Öffnung ausgeblasen trägt, nach unten ausgezogen und etwas gebogen ist. Der Indigo, 0,5—1 g, wird mit Glaswolle und Glasscherben vermengt in eine Papierpatrone mit Leinwandhülle gegeben, in welche das untere Ende des Kühlrohrs einmündet. Man setzt das Sieden des aschefreien Naphtalins noch eine Zeit lang auch dann fort, wenn die vom Filter herabtropfende Lsg. schon farblos ist. Unreines Indigotin ist vorher mit W. auszukochen, zu trocknen und dann erst mit Naphtalin zu erschöpfen. Die Indigonaphtalinmasse wird mit 150 ccm Ä. behandelt, filtriert u. das mit dem Indigotin ungel. bleibende Naphtalin mit Ä. ausgewaschen. Durch einen blinden Vers. mit dem bei der ersten Bestimmung gewonnenen Indigo unter gleichen Bedingungen stellt man für eine bestimmte Kochdauer, z. B. $5^1/_2$ Stdn., die Menge des vom Naphtalin zers., bezw. von der Ätheraphtalinlsg. gel. Indigos fest und addiert den Wert zu der auf tariertem Filter gewogenen Indigotinmenge. (Casopis pro prumyal chemicky 1893; Z. Anal. Chem. **34**. 347—54. Prag.) HEFELMANN.

Karl Kippenberger, *Beiträge zur Reinisolierung, quantitativen Trennung und chemischen Charakteristik von Alkaloiden und glykosidartigen Körpern in forensen Fällen, mit besonderer Rücksicht auf den Nachweis derselben in verwesenden Kadavern.* Zunächst unternahm Vf. Extraktionsverss. an faulenden unvergifteten Leichenteilen (Herz, Niere, Milz, Magen nebst Inhalt, Gehirn und Muskelsubstanz). Dieselben wurden fein zerkleinert und auf fünf Gefäße verteilt. Der Inhalt zweier Gefäße wurde unter Zusatz von etwas S., derjenige zweier anderer unter Zusatz von Alkali

bis zum geringen Vorwalten desselben je einzeln mit 80%ig. A. u. W. u. schliefslich der Inhalt des fünften Gefäfses lediglich unter Wasserzusatz, sämtlich unter Abschluſs der Luft, 6 Wochen lang der fauligen Gärung überlassen. Die abgepreſsten u. event. entgeisteten Filtrate sämtlicher Extraktionen zeigten gegenüber vielen Reagenzien ein fast gleiches Verhalten; alle waren reich an Albumin, Propepton und namentlich an Pepton. Bromwasser, Pikrins., Gerbs., Jodjodkalium, Phosphormolybdäns. gaben in jeder der Fll. reichliche Ndd.; alle enthielten P_2O_5. Albumin wurde durch Erhitzen der Fl. unter Zusatz von wenig Essigs. entfernt und sodann Propepton durch Ferriacetatlsg. abgeschieden. Alle Filtrate enthielten Amide, Diamine, aldehydartige Körper und Cyanverbb., und zwar waren die wss. Fll. reicher an diesen Verbb., als die alkoh. Extrakte. Vf. trachtete nun danach, zunächst die mit Alkaloidreagenzien Ndd. gebenden Eiweiſsstoffe der natürlichen Verwesung zu eliminieren, und dies gelang auf folgende Weise: Erwärmt man pepton- und albuminhaltige Fll. mit überschüssiger Gerbsäurelsg., so wird schon bei 30—40° Pepton und Albumin gefällt, u. zwar quantitativ. Auch die meisten Alkaloide werden hierbei niedergeschlagen, die gerbsauren Alkaloide, sowie die durch Einw. der Gerbsäure auf die Glykoside entstandenen unl. gerbsauren Verbb. l. sich jedoch in Glycerin unter Bildung von glycerinogerbsauren Verbb. auf. Mittels einer Glyceringerbsäurelsg. ist man somit im stande, die Alkaloide von den störenden Eiweiſsstoffen zu trennen.

Der nach vorstehendem Prinzip ausgearbeitete Gang der Unters. ist folgender: Die auf Alkaloide und andere hierher gehörige Gifte zu untersuchende M. — verwesende Kadaver — wird 1. direkt mit reichlich Gerbs. enthaltendem Glycerin mit oder ohne Zusatz von W. zwei Tage lang bei ca. 40° extrahiert, die Fl. danach durch Abpressen der festen Substanzen (mittels einer Obst-Handdruckpresse) von diesen getrennt, vom Blutfibrin und event. gel. Albumin durch Erhitzen auf 50° befreit, nach Erkaltenlassen derselben filtriert und nun 2. behufs Entfettung zweimal mit PAe. (K. 30—50°) geschüttelt, der letzte Teil des PAe. durch Erwärmen im Wasserbade entfernt u. die Alkaloide nunmehr zunächst aus saurer, dann aus alk. Fl. mit 10% A. enthaltendem Chlf. ausgeschüttelt, worauf eine weitere Auschüttelung aus der mit $NaHCO_3$ versetzten Fl. mit alkoholhaltigem Chlf. und endlich eine solche aus saurer oder alk. Lsg. unter eventuellem Zusatz von NaCl mit Ä.-haltigem Chlf. folgt. — In PAe. gehen neben Fett über: Spuren von Veratroidin und Jervin, in den sauren Chloroformauszug gehen: Colchicin, Digitalin, Pikrotoxin, Cantharidin, Papaverin, Akonitin, Narkotin, Jervin, Geisospermin u. geringe Mengen von Delphinin, Brucin und Veratrin, sowie Spuren von Narceïn und Strychnin; in den alk. Chlf.-Auszug gehen: Atropin, Codeïn, Emetin, Brucin, Veratrin, Sparteïn, Coniin, Nikotin, Strychnin, Pilocarpin, Apomorphin und event. noch vorhandene Narkotin- u. Papaverinmengen. Die nunmehr mit $NaHCO_3$ versetzte und mit A.-haltigem Chlf. geschüttelte Fl. giebt an letzteres ab: Morphin und Narceïn, und die sodann mit NaCl gesättigte Fl. verliert an Ä.-haltiges Chlf. Strophantin.

Anstatt der direkten Extraktion mit gerbsäurehaltigem Glycerin kann man auch nach Stas-Otto mit saurem A. extrahieren, den Rückstand des alkoh. Extraktes mit W. aufnehmen und dann mit gerbsäurehaltigem Glycerin reinigen. Letzteres Verfahren empfiehlt sich dann, wenn die Objekte aufser auf Alkaloide noch auf Mineralgifte untersucht werden sollen, zumal auf As und Pb, die sich in Glyceringerbsäure erheblicher l., als in A.

Einw. von Gerbsäure auf Glycerin, auf Alkaloide und glykosidartige Körper. Gerbs. wird wahrscheinlich unter Austritt von W. zu Glycerin addiert. Vf. nennt die mutmafsliche Verb. „*Glycerinogerbsäure*“. Die l. Einw. der Glycerinogerbs. auf Alkaloide und glykosidartige Körper wurde bei folgenden Verbb. näher konstatiert: Colchicin, Digitalin, Digitaleïn, Papaverin, Akonitin, Agaricin, Narkotin, Geisospermin, Delphinin, Brucin, Strychnin, Coniin, Nikotin, Atropin,

Codeïn, Emetin, Veratrin, Sparteïn, Morphin, Narceïn, Strophantin, Cocain, Gelseminin, Avenin, Caffeïn, Chinin, Chinidin, Chinodin, Cinchonamin, Cinchonidin, Cinchonin, Hydrastin, Hydrastinin u. Theobromin. — In der Regel bilden die Alkaloide mit Gerbs. Verbb. im Verhältnis von 1 Mol. Alkaloid zu 2,5 Mol. Gerbsäure. Zur quantitativen Abscheidung der Tannate aus Alkaloidlsg. ist es vorteilhaft, die Gerbsäurelsg. mit so viel HCl zu versetzen, dafs sich Gerbs. auszuscheiden beginnt, und die geringe Trübung durch möglichst wenig W. wieder zu lösen. Vf. möchte eine solche mit Mineralsäure versetzte Gerbsäurelsg. allgemein als Reagens an Stelle der gewöhnlichen Gerbsäurelsg. in Vorschlag bringen.

Einzelbestimmung, Trennung und chemische Charakteristik von Alkaloiden und glykosidartigen Körpern.

a. **Methoden der Einzelbestimmung von Alkaloiden.** Neben der Wägung u. Titration reiner Alkaloide ist in der forensen Praxis eine titrimetrische Bestimmung in saurer Lsg. mittels J-Lsg. oder HgJ_2-KJ-Lsgg. erwünscht. Die von R. Wagner vorgeschlagene jodometrische Methode beruht auf der Unlöslichkeit der Alkaloidsuperjodide und wurde von Schweissinger im allgemeinen günstig beurteilt. Vf. fand, dafs das Verf. nicht allein leicht ausführbar, sondern auch im stande ist, völlig gleichmäfsige exakte Resultate zu liefern, wenn die Operation unter gewissen Kautelen ausgeführt wird; nur bei Brucin sind die Resultate falsch. Der Theorie nach entsteht die unl. Superjodidverb. Alk. $HJ.J_2$. Bei einzelnen Alkaloiden bildet sich die unl. Verb. Alk.-HJ schon beim Vermischen konz. wss. KJ-Lsg. mit der Alkaloidsalzlsg., z. B. bei Papaverin-, Thebain-, Morphin-, Narceïn- und Strychninsalzen. Verd. KJ-Lsg., wie solche bei $^1/_{20}$N.-J-Lsg. vorliegt, wirkt auf die Alkaloidsalzlsgg. nicht ein. Berührung mit W. erzeugt keine Fehler, wohl aber Berührung mit A., in dem die Superjodide l. sind. Die entgegenstehenden Angaben Schweissinger's hält Vf. für irrig. Auch die Deutung der ungenauen Titrationsresultate bei Brucin führt Vf. nicht auf eine Zers. des Brucinsuperjodids mit W. zurück, sondern er nimmt an, dafs ein Gemenge von Br u. HJ.J und Br u. $HJ.J_2$ entstehe. — Im allgemeinen ist bei der Titration mit J-Lsg. grofse Verd. ($^1/_{10}$N.-Lsg.) zu empfehlen. — **Titration mit Mayer's Reagens** (13,546 g $HgCl_2$ und 49,8 g KJ im Liter) giebt ebenfalls ziemlich gute Resultate. Den Endpunkt der Rk. bestimmt Vf. durch Tüpfeln auf einen doppelt übereinandergelegten, mit NH_4SH getränkten Filtrierpapierstreifen. — **Titration mit $HgCl_2$-Lsg.** giebt bei Brucin, Strychnin, Codeïn und Thebaïn gute Resultate. Es entsteht die hierbei unl. Doppelverb. $Alk.HCl.HgCl_2$. Im allgemeinen steht das Verf. hinter der Titration mit J-Lsg. an Brauchbarkeit zurück.

Im letzten Teile der Arbeit behandelt Vf. die Trennung von Alkaloidgemengen und die chemische Charakteristik einzelner Alkaloide und glykosidartiger Stoffe in sehr erschöpfender Weise. (Z. Anal. Chem. **34**. 294—346. Zürich. Polytechnikum.)

Hefelmann.

A. Stutzer, *Zur Analyse der in Fleischextrakten und in Handelspeptonen vorkommenden stickstoffhaltigen Bestandteile.* Anknüpfend an frühere Mitteilungen über den gleichen Gegenstand (**92**. II. 995) und im Hinblick auf die Arbeiten von E. Kemmerich und A. Denayer stellte Vf. zunächst fest, dafs Glykogen keinen Einfluſs auf die viskosimetrische Leimbestimmung Vfs. hat. Die frühere Angabe Vfs., Leimpepton sei in starkem A. l., hat sich als unrichtig erwiesen. Bei Bestimmung des Leimes nach E. Kemmerich und A. Denayer mittels A. wurden 95—98% des thatsächlich vorhandenen Leim-N gefunden, also befriedigende Resultate erzielt. Die Beobachtung Kemmerich's, dafs NH_4-Salze im Fleischextrakt vorkommen, bestätigte Vf. und fand, dafs dieselben in A. l. und mit A.-Dämpfen teilweise flüchtig sind. Unter Berücksichtigung vorstehender Erfahrungen schlägt Vf. folgenden Gang zur Fleischextraktanalyse vor.

1. W., Asche, NaCl, Gesamt-N. Von trockenen u. extraktförmigen Fabrikaten werden je 5—7 g, von flüssigen 20—25 g in gestanzte dünne Stanniolschalen (20 mm hoch, 55 mm breit) eingewogen. Man l. das Extrakt in wenig heifsem W. und setzt so viel geglühten, langfaserigen Asbest zu, dafs die Fl. aufgesogen wird. Hierauf Trocknen bei 100°. — 2. N in Form unveränderter Eiweifstoffe, koagulierbarer Albumine und gemahlenen Fleisches. Auf Fleischfasern prüft man u. Mk.; sind solche vorhanden, so wägt man 5 g von trockenen, 8—10 g von extraktförmigen, 20—25 g von flüssigen Präparaten ab, extrahiert mit k. W., sammelt das Unl. auf einem Filter und bestimmt darin N (Fleischfaser-N). Das Filtrat wird mit Essigsäure versetzt, gekocht, das Unl. abfiltriert und zur N-Bestimmung benutzt (N des koagulierbaren Eiweifses). Bei fibrinfreien Extrakten und Peptonen kocht man die abgewogene Menge direkt mit W. unter Zugabe von Essigsäure und führt nur eine N-Bestimmung in der unl. M. aus. — 3. Ammoniak-N. 5 g trockenes oder 10 g extraktförmiges oder 20—25 g flüssiges Extrakt werden in W. gelöst und unter Zugabe von $BaCO_3$ destilliert. — 4. Leim-N. Der Trockenrückstand von 1. wird samt Stanniolschale mittels Scheere in schmale Streifen geschnitten und im Becherglase viermal hintereinander mit absol. A. ausgewaschen. Dann übergiefst man den Rückstand mit Eiswasser, dem 10 Volumprozente A. zugesetzt sind, unter Hinzufügung kleiner Eisstücke, so dafs die Fl. nie über +5° zeigt. Mittels Rührmaschine wird die Fl. 2 Minuten lang gerührt, sodann nochmals mit Eiswasser behandelt und das Unl. mit Eiswasser auf dem Filter ausgewaschen. Im Filtrat wird nach dem Konzentrieren N nach KJELDAHL bestimmt. — 5. N in Form alkohollöslicher Fleischbasen, sowie von Leucin, Tyrosin und anderen Zersetzungsprodukten des Fleisches. 5 g trockenes Präparat erwärmt man mit 25 ccm W., 10 g extraktförmigen setzt man 10 ccm Wasser zu, flüssigen Präparaten gar kein Wasser. Dünne Peptonlösungen (50 ccm) konzentriert man auf 25 ccm.

Die Lsg. wird nun allmählich unter Umrühren mit 250 ccm absol. A. übergossen, einige Minuten umgerührt, nach 10—12 Stunden filtriert und mit A. gewaschen. Das Filtrat wird entgeistet und in W. gelöst. Ungelöst Bleibendes wird filtriert, darin N nach KJELDAHL bestimmt und als Albumose-N berechnet. Die klare Lsg. wird auf 500 ccm gebracht und in je 100 ccm Gesamt-N u. Ammoniak-N bestimmt. — 6. Behandlung des in A. unl. Rückstandes. Derselbe wird in W. gel., entgeistet und unl. gewordene Albumose abfiltriert und darin N bestimmt. Das gesamte Filtrat wird auf 500 ccm verd. und in je 50 ccm 1. Gesamt-N und 2. Albumose, Leim und Pepton und in 100 ccm Pepton bestimmt. Der Rest der Fl. wird eingeengt behufs qual. Peptonnachweises. Zur Abscheidung von Albumose und Leim versetzt man die konz. Fl. mit überschüssigem festen $(NH_4)_2SO_4$, filtriert und fügt zum Filtrat einige Tropfen sehr verd. $CuSO_4$-Lsg. und viel NaOH-Lsg. Pepton liefert die bekannte Rotfärbung. — 7. Pankreaspepton. 100 ccm der Lsg. von 6. werden in einer Schale auf 8—10 ccm eingedampft und k. mit 100 ccm k. konz. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. versetzt. Der entstehende Nd. wird abfiltriert, mit $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. gewaschen, in sd. W. gelöst, mit $BaCO_3$ fast eingetrocknet, bis alles NH_3 verschwunden ist, der Rückstand mit W. übergossen, von $BaSO_4$ und $BaCO_3$ abfiltriert und im Filtrat N nach KJELDAHL bestimmt. — 8. Albumosepepton, 50 ccm der Lsg. 6. werden mit 50 ccm (1 : 3 Vol. W.) verd. H_2SO_4 k. versetzt und so viel Phosphorwolframsäure zugegeben, bis kein Nd. mehr erfolgt. Der mit verd. H_2SO_4 gewaschene Nd. wird zur N-Bestimmung nach KJELDAHL benutzt (N von Albumose, Pankreaspepton und Leim). — 9. N in Form der in A. unlösl. Fleischbasen. Aus der Differenz zwischen Gesamt-N der Lsg. 6. und dem nach 8. durch Phosphorwolframsäure gefällten Nd. (Z. Anal. Chem. **34**. 372—80. Bonn.) HEFELMANN.

Technische Chemie.

K. Komers, *Neue Wage zur raschen und genauen Ermittelung des spezifischen Gewichtes im Safte von Mutterrüben.* Die von der Firma Josef Nemetz in Wien konstruierte Wage bezweckt eine rasche und bequeme Durchführung der pyknometrischen Unters. der Rüben, und zwar kommt ein Pipettenpyknometer zur Verwendung, das mit dem aus einem Bolzen der Rübe in bekannter Weise gewonnenen Safte gefüllt wird. Der zweiarmige Wagebalken trägt links bei *e* die Skala mit den Teilstrichen 14—24° Balling, die wieder in 0,2° Balling eingeteilt sind. Die Skala bewegt sich längs einer feststehenden, den Nullpunkt tragenden Elfenbeinplatte. Der Schraubenkopf *b* regelt den Abstand des Schwerpunktes vom Unterstützungspunkte des Balkens; der Arm *a* soll ein Umkippen des Balkens verhindern. Die mit Seitenbacken versehene Schale *c* dient zur Aufnahme des Pyknometers *d*. Die Arretierung ermöglicht eine Einstellung der Skala bei dem Teilstriche jenes Ballinggrades, den man als unterste Grenze bei der Selektion annehmen will. Will man z. B. als solchen 15° annehmen, so lüftet man die Schraube *g*, die den feststehenden Arm *o* und das Kniestück *h* verbindet, bringt mit der linken Hand den Teilstrich 15 mit 0 zum Einspielen, drückt gleichzeitig den horizontalen Arm *i* des Kniestückes *h* an den Balken u. fixiert *i* in dieser Lage durch Anschrauben von *g*. Die im Inneren der Säule *S* gelegene Arretierungsspindel *k* trägt am oberen Ende den doppelt gebogenen Messingbalken *l* mit der Schraubenspindel *m*. Durch *m* kann der horizontale Arm *n* des am oberen Ende der Säule befestigten, mit einem Gelenk versehenen Kniestückes *qu* so weit gehoben werden, daſs sich der Balken bei arretierter Lage auf *n* andererseits stützt. Die Schneide des Balkens darf dabei von der Unterlage nicht abgehoben werden. Die genaue Einstellung u. Justierung der Wage erfolgt mit Hilfe der Stellschrauben unten an der Wage und der Schraube *r*. Der mit einem Platindraht am linken Arm des Balkens aufgehängte Glaskörper *s* schwimmt in dem im Gefäſs *t* befindlichen Glycerin. Es soll dadurch die Zahl der Schwingungen der Wage auf ein Minimum beschränkt werden. Das Pyknometer hält 5 ccm; die Öffnungen *v* und *w* desselben sind sehr klein. Der aufgesaugte Saft wird mittels eines Glashahnes fixiert. Zu jeder Wage gehören mehrere gleich schwere Pyknometer. Die Wage ermöglicht eine genaue Gehaltsfeststellung der Zuckerlagg. auf 0,2° Balling. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. **24**. 492—96. Wien. chem.-techn. Vers.-Stat. d. Zentr.-Ver. f. Rüb.-Zuckerind.) Haefcke.

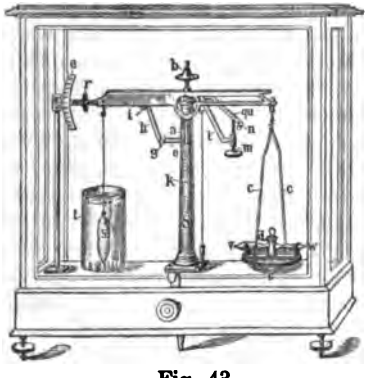


Fig. 43.

Aimé Girard und **L. Lindet**, *Untersuchungen über die Zusammensetzung der Trauben der wichtigsten Weingegenden Frankreichs.* Durch ausgedehnte Unterss., deren Einzelheiten in dem Bulletin du Ministère de l'Agriculture veröffentlicht sind, haben die Vff. über die Zus. des Fleisches, der Schalen, der Kerne und der Kämme französischer Weintrauben Aufschluſs zu gewinnen unternommen. In den Kämmen und Kernen wurde neben dem Tannin eine Substanz gefunden, deren Bildung an die Ggw. des Tannins geknüpft ist, und welche groſse Analogie mit den harzigen Stoffen zeigt. Der Geschmack dieser Substanz ist anfänglich herbe und wird mit der Zeit

süfslich; es ist wahrscheinlich, dafs dieser Stoff eine wichtige Rolle bei der Veränderung des Geschmackes des Weines während des Lagerns spielt. Zur Bestimmung des Bitartrats und der freien SS. wurde die Methode von BERTHELOT und FLEURIEU benutzt. In dem Fleisch kommt freie Weins. nur in sehr geringen Mengen vor, und es überwiegt die freie Äpfels. In den Schalen findet sich eine riechende Substanz, die für jede Lage charakteristisch ist, im jungen Wein vorherrscht und allmählich zurücktritt. In den Kernen finden sich, zuweilen in Mengen bis zu 1%, flüchtige SS., die wahrscheinlich der Fettreihe angehören, u. auf deren schnelle Esterifizierung die Bildung des Bouketts zurückzuführen ist. Das Mengenverhältnis der Kämme zu den Beeren variiert von 2,03—4,31%. Das Gewicht der einzelnen Weinbeeren steigt von 0,78—3,64 g. Von den Beeren nimmt das Fleisch gewöhnlich 87—89% ein, die Haut 6—11%, der Kern 2—7%. Der Zuckergehalt des Fleisches steigt bis 23,5% und beträgt bei der Hälfte der untersuchten Lagen etwa 20%. Der Gehalt des Fleisches an Kaliumbitartrat ist für die einzelnen Weinbaugegenden charakteristisch; er betrug im Jahre 1893 in der Gironde 0,50%, in Burgund 0,70%, in Niederburgund 0,50%, im Süden 0,70%. In gleichem Sinne variiert der Gehalt des Fleisches an freien SS. Der Tanningehalt in den Schalen der dunklen Beeren schwankt nur innerhalb geringer Grenzen; er betrug im Jahre 1893 1,06—1,53% und erreichte nur in dem Wein der Yonne 4,23%. In der Haut der weifsen Trauben wurden nur 0,30% Tannin gefunden. Die Mengen des Bitartrats u. der freien SS. in der Haut, des Öles, der flüchtigen SS., des Tannins und der harzigen Substanz in den Kernen scheinen für die einzelnen Weingegenden nicht charakteristisch zu sein. In den Kämmen finden sich zuweilen beträchtliche Mengen Tannin; die Mengen variieren sehr, ohne für die einzelnen Gegenden charakteristisch zu sein; es finden sich Tanninmengen bis zu 0,95% in der Charente u. bis zu 2,72% an der Yonne. Die harzige Substanz der Kämme variiert nur innerhalb geringer Grenzen u. beträgt bei $^3/_5$ der untersuchten Weinsorten 1,20—1,55% vom Gewicht der Kämme. Das Kaliumbitartrat in den Kämmen beträgt 0,5—0,6% in Burgund und Niederburgund, bis 1% in der Gironde und Champagne, weniger im Süden. Die Kämme der Trauben der Gironde enthalten nicht über 0,35% freie S., die von Burgund 1% und mehr.

Zahlreiche andere Fragen über die Mengenverhältnisse der einzelnen Stoffe in den Trauben und deren Verteilung in Fleisch, Kern, Kamm u. Schale beabsichtigen die Vff. später zu behandeln. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 182—87. [22/7.*].)

BODLÄNDER.

A. Halenke und **W. Möslinger**, *Beiträge zur Analyse von Most und Wein.* Die umfangreichen Arbeiten der Vff. haben zu Vorschlägen betreffs Änderung der analytischen Methoden geführt, welche in den Beschlüssen der Weinstatistikkommission (19/9. 1892 in Heidelberg, 10/8. 1893 in Neustadt a. d. Haardt und 20/5. 1893 in Heilbronn) Annahme gefunden haben (vgl. **94**. I. 660). Insbesondere auf dem Gebiete der Mostanalyse, von welchem Vff. ausgehen, sind die Reformen von weittragender Bedeutung.

Bei der Analyse des *Mostes* verzichtete man auf Zusätze antifermentativer Mittel und suchte durch sorgfältige Filtration eine wenigstens auf kurze Zeit haltbare, klare Fl. von gleichmäfsiger Zus. zu erreichen. Die Verteilung auf die Einzelbestimmungen geschah alsdann sofort, und die Analyse wurde ohne Unterbrechung durchgeführt. In allen Fällen wurden bestimmt: D., A. (durch Destillation), Polarisation, Zucker (im Filtrat der Polarisationslösung), Trockensubstanz, Gesamtsäure, freie Weinsäure (auch zugleich Mineralstoffe und Alkalinität derselben) und P_2O_5. Alle Analysenangaben beziehen sich auf die Anzahl von Grammen in 100 ccm des Traubensaftes. (Betreffs der Bestimmung vom D. des Mostes und des entgeisteten Mostes vergl. **94**. I. 660.) Zur Ermittelung der Gramme Alkohol in 100 ccm Most oder Wein sind die

bisherigen Tabellen von HEHNER, BAUMHAUER etc. nicht direkt verwendbar. Man erhält richtige Werte, wenn man die aus der Tabelle für D. abgelesenen Vol.% mit D^{15}. des absoluten A. multipliziert. Nur die dritte Kolumne der Alkoholtafeln von WINDISCH gestattet die direkte Entnahme der entsprechenden Zahlenwerte.

Polarisation, Zucker und Berechnung von Lävulose und Dextrose. 100 ccm Most, Süfswein etc. werden im Kölbchen mit 10 ccm offiz. Bleiessigs versetzt, gemischt u. filtriert. Ein Teil des klaren Filtrates dient zur Polarisation im 220 mm-Rohr des LANDOLT-LIPPICH'schen App. bei konstant 15°. Andere 20 ccm des Filtrates werden mit 5 ccm konz. Na_2SO_4-Lsg. versetzt und so viel Kubikzentimeter N.-Alkali zugefügt, als der Rechnung nach nötig waren, um die Fl. gerade deutlich alk. zu machen. Dann wird rasch mit W. aufgefüllt, filtriert und 20 ccm des Filtrates zur Zuckerbestimmung nach MEISSL unter Benutzung der für Invertzucker von MEISSL aufgestellten Tabelle, verwendet. Die Linksdrehung α einer Lsg. (bei 15°) von 5 g Gesamtzucker in 100 ccm, worin d Gramm Dextrose und l Gramm Lävulose vorhanden sind, beträgt nach TOLLENS, GUBBE u. OST:

$$\alpha = 0{,}955\, l - 0{,}525\, d.$$

Da nun $d = s - l$, so folgt, dafs:

$$l = \frac{0{,}525\, s + \alpha}{1{,}48}.$$

Durch Abzug der Lävulose (l) vom Gesamtzucker (s) ergiebt sich die Menge der Dextrose (d). Die bisher übliche Berechnung des Zuckers auf Dextrose ist hinfällig geworden, da dieselbe für den Reifevorgang in der Traube sowie für die physiologische Thätigkeit der Hefe kein richtiges Bild liefert.

Trockensubstanz. In vacuo genauest ausgeführte Trockensubstanzbestimmungen haben ergeben, dafs eine genügend konstante Beziehung zwischen D. des Mostes (Öchslegrade) und Trockensubstanz besteht. 1° ÖCHSLE entspricht 0,2637 g Trockenstanz in 100 ccm Most. Die Tabelle, welche Vff. für Öchslegrade und Trockensubstanz aufgestellt haben, liefert auch zutreffende Resultate bei Bestimmung der Trockensubstanz in Süfsweinen, wo bisher nur, von indirekten Verff., die SCHULZE'sche Würzeextrakt-(Maltose-)Tabelle fast zutreffende, immerhin etwas zu hohe Resultate lieferte. — *Gesamtsäure.* Zur Prüfung werden 25 ccm Most oder Wein verwendet, die behufs Austreibung der CO_2 bis zum beginnenden Sd. erhitzt werden. Die Titration erfolgt in der noch sd. h. Fl. mit einer gegen reine gepulverte, über H_2SO_4 getrocknete Weinsäure gestellten N.-KOH-Lsg. Die Laugenbürette mufs die Abschätzung von $^1/_{100}$ ccm leicht gestatten. Die Titration ist beendet, wenn der auf blauviolettes Lackmuspapier aufgesetzte Tropfen keine Spur einer Rötung mehr veranlafst, nach der Aufsaugung desselben die ganze Papierfläche vielmehr gleichmäfsig blauviolett erscheint. Zur *Darstellung des Lackmuspapiers* werden 200 mg feingepulverte Azolitminsäure in einer geräumigen Porzellanschale mit 250 ccm sd. h. W. und 1,25 ccm N.-KOH-Lsg. gelöst. Durch diese tiefblaue Tinktur werden Streifen neutralen Filtrierpapiers (SCHLEICHER und SCHÜLL Nr. 595, in je sechs Streifen geschnitten) gezogen und auf Schnüren in möglichst dunklem Zimmer (nicht im Laboratorium) zwei volle Tage lang getrocknet. Die Streifen werden satiniert, von Rändern und mifsfarbigen Stellen befreit und vor Luft und Licht geschützt in Metallkästen oder Gläsern aufbewahrt. Die Azolitmins. sei braun, in W. völlig unl., in alk. W. dagegen ohne Rückstand l.

Gesamtweinsäure. Zu 100 ccm Most oder Wein werden im Becherglase in 2 ccm Eisessig und 15 g gepulvertes, reines KCl gesetzt, letztere durch Umschwenken möglichst gel. und bei Most noch etwa 20 ccm, bei Wein 10—15 ccm 94—96%igen A. zugefügt. Alsdann wird durch starkes, eine Minute langes Reiben, mit dem Glas-

stabe an der Glaswand, die Abscheidung des Weinsteins eingeleitet. Man läfst wenigstens 15 Stunden absetzen, saugt den Nd. dann im Gooch'schen Tiegel oder besser über eine Schicht reinen Filtrierpapierstoffes auf dem bekannten Witt'schen Porzellansiebplättchen. (Den Filterstoff verschafft man sich durch Zerschütteln von 30 ccm Filtrierpapier mit ca. 1 Liter Wasser unter Zusatz von 50 ccm offiz. HCl, Filtrieren des Breies über die Witt'sche Platte, sorgfältiges Auswaschen mit siedendem Wasser und Zerteilen des Stoffes in 2 l W. Zur Verwendung gelangen je 60 ccm dieses Breies.) Zum Auswaschen dient ein Gemisch von 15 g KCl, 20 ccm A. und 100 ccm W., wovon für eine Bestimmung in mehreren Portionen zusammen 20 ccm gebraucht werden. Zuletzt wird mehrmals 96%ig. A. aufgegossen. Den Nd. samt Filter spült man dann in das Fällungsglas mit h., alkalifreiem W. zurück und titriert die zum Sd. erhitzte Lg. wie bei der Gesamtsäurebestimmung. Da Weinstein unter den Versuchsbedingungen etwa 1 : 4500 in der Fällungs- und Waschfl. l. ist, so wird als Korrektur zur abgelesenen Zahl Kubikzentimeter N.-KOH 0,15 ccm N.-KOH zugezählt. Man erhält die gesamte, im Ditartratverhältnis verbundene Weinsäure sowie ca. $^4/_5$ der etwaigen freien Weins. Ergiebt die Bestimmung der Alkalinität der Asche, dafs freie Weinsäure in merklichen Mengen zugegen ist, so wird das Verf. nach Zusatz von 2—3 Tropfen 20%ig. K-Acetatlg. oder von 0,5 bis 1,0 ccm N.-KOH-Lg. wiederholt u. dann die Gesamtweinsäure ermittelt. Für Jungweine, trockene, süfse, gegipste und schäumende Weifsweine wie Rotweine giebt das Verf. sichere Resultate, annähernde für Moste. Bei letzteren ist Wiederauflösen des Nd. durch entsprechende N.-HCl u. Wiederausfällung unter obigen Bedingungen notwendig.

Freie Weinsäure. Drückt man die Alkalinität der Asche in Kubikzentimeter Normal-KOH aus und vergleicht damit den Bedarf der in der gleichen Menge Wein vorhandenen Gesamtweinsäure an Basen, so wird in praxi meist entweder die Alkalinität oder die Acidität überwiegen. Im ersteren Falle ist keine freie Weinsäure zugegen, im letzteren Falle mindestens soviel, als dem Überschufs der Acidität entspricht. Der Überschufs in Kubikzentimetern N.-KOH giebt, mit 0,150 multipliziert, die Mindestmenge der freien Weinsäure an. Die Asche mufs durch vorsichtigstes Verkohlen und Auslaugen, unter Vermeidung des Verbrennens mit Flamme und des Verglimmens hergestellt sein. Die Asche aus 50 ccm Wein oder Most wird in der Pt-Schale mit 5—10 ccm $^1/_2$ N.-HCl und 25 ccm sd. W. übergossen und noch h. mit N.-KOH unter Tüpfeln auf Azolitminpapier austitriert. Nach Barth kann man noch die Alkalinität der in W. l. Salze aus Alkaliditartraten und der in W. unlösl. Salze aus Erdalkaliditartraten gesondert bestimmen. — Das Verf. ist namentlich für die Feststellung der Identität eines Weines von grofser Bedeutung.

Phosphorsäure (vgl. **94**. I. 661).

Nichtzuckerstoffe. Man zieht passend die für den vorhandenen Zucker berechneten Öchslegrade von den direkt gefundenen ab und stellt den Nichtzucker als Öchslegrade in Rechnung. Die Öchslegrade einer Invertzuckerlösung werden hinreichend genau gefunden, wenn man die in 100 ccm der Lg. bei 15° enthaltenen Gramme Zucker mit 3,75 oder $^{15}/_4$ multipliziert. (Z. Anal. Chem. **24**. 263—93. Speyer und Neustadt a. d. Haardt.) Hefelmann.

Leonhard Roesler, *Bemerkungen über österreich-ungarische Süfsweine.* Vf. teilt die Erfahrungen mit, die in der k. k. chemisch-physiolog. Vers.-Stat. zu Klosterneuburg in den letzten Jahren über österreich-ungarische Süfsweine gemacht wurden, in vorläufiger Form mit; er beschränkt sich ausschliefslich auf die Süfsweine, die nach dem Verf. des Ausziehens von Trockenbeeren mit einem an und für sich guten Naturweine und nochmaliger Vergärung hergestellt sind. Diese Weine sind naturgemäfs wesentlich verschieden von den durch Einkochen des Mostes und den durch Zusatz von Sprit und Zucker zum Most, resp. Wein, hergestellten Süfsweinen. Ver-

schnittweine, aus beiden Klassen von Weinen bereitet, kommen als billigere Mittelware vielfach im Handel vor. Nahezu die Hälfte der in Klosterneuburg seit fünf Jahren untersuchten 1000 Süßsweine erwiesen sich als von besserer Qualität. Vf. unterscheidet zunächst zwischen den eigentlichen Tokayerweinen u. den übrigen nach gleichem Prinzip hergestellten österreich-ungarischen Süßsweinen.

		Öst.-ung. Süßsweine		Tokayer	
		Klosterneuburger Vers.-Stat. 1890—94	Nach anderen Chemikern	Klosterneuburger Versuchsstation	Aandere Chemiker
Alkohol	Vol.%	Prozente	Prozente	Prozente	Prozente
	unter 10	3,4	6,0	12,5	22
	10—15	83,0	79,6	50,0	78
	15—20	13,6	14,4	37,5	0
Zahl der Proben		(705)	(132)		
Zuckerfreies Extrakt	g im l				
	unter 15	0	8,9	0	
	15—20	5,64	9,7	4,1	
	21—25	12,45	6,5	0	
	26—30	15,39	10,5	16,6	
	31—35	18,80	21,1	21,0	
	35—40	17,86	11,3	21,0	
	41—45	14,19	9,7	12,4	
	46—50	7,99	8,9	0	
	51—55	2,11	5,6	0	
	56—60 u. >	4,23	7,3	25	Tokayer Essenzen
Zahl der Proben		(425)	(123)		
Glycerin	g im l				
	unter 5	26,00	20,9	0	
	5—10	63,27	67,2	0	
	unter 10	10,65	11,9	100	
Zahl der Proben		(150)	(67)		
Phosphorsäure	gim l				
	0,550—0,800	87,34	71,06	47,83	33,3
	über 0,800	12,66	28,94	52,17	66,7
Zahl der Proben		(292)	(38)		
Freie Säuren	g im l				
	unter 4	6,04	2,09	0	0
	4—5	18,91	12,41	0	0
	5—6	31,93	37,23	33,6	55,5
	6—7	28,83	32,85	41,6	44,5
	7—8	12,09	10,22	16,6	0
	8—9	1,70	3,65	4,1	0
	über 10	0	1,4	4,1	0
Zahl der Proben		(642)	(137)		
Asche	g im l				
	unter 1,5	2,62	6,8	0	0
	1,5—1,99	14,70	3,8	8,3	0
	2,0—2,49	16,27	22,0	24,9	0
	2,5—2,99	13,20	20,4	45,7	0
	3 —3,49	16,12	18,16	16,6	33,5
	3,5—3,99	9,97	13,62	4,1	66,5
	4 —4,49	12,42	9,08	0	0
	4,5—4,99	6,82	1,5	0	0
	5 —5,49	2,95	3,0	0	0
	5,5—5,99	0,52	0	0	0
	über 6	1,4	1,5	0	0
Zahl der Proben		(292)	(132)		

Zum Vergleiche mit den in Klosterneuburg erhaltenen Resultaten sind in der nachfolgenden Tabelle die Beobachtungen anderer Chemiker nach den Berichten von J. König, Niederstadt, Beckurts u. a. angegeben.

Aus vorstehender Statistik ergeben sich folgende Schlußfolgerungen. Der A.-Gehalt schwankt zwischen 10 u. 15 Volumproz. u. beträgt selten mehr als 16,5 Vol.-Proz., erreicht die Zahl 20 Volumproz. aber nicht. — Bei Tokayerweinen wurde nur einmal 0,525‰, also unter 0,55‰ P_2O_5 ermittelt, meist betrug der P_2O_5-Gehalt 0,7 bis 0,8‰. 45% der übrigen Süßweine hatten mehr als 0,55‰ P_2O_5, 1894 sogar 69,4‰ dieser Süßweine. Medizinal- oder Krankenweine sollen nach wohl berechtigten Ansprüchen wenigstens 0,55‰ P_2O_5 enthalten. — Der Aschengehalt der Tokayerweine geht nicht über 0,374% hinaus und beträgt meist 0,2—0,3%. Süßweine sollen 0,35% Asche enthalten. — Tokayer zeigen 26—45 g zuckerfreies Extrakt im Liter; hierher gehören >70% der 1893 und 1894 untersuchten Proben. Dasselbe gilt etwa für die Süßweine. — Betreffs des Glyceringehaltes liegen für Süßweine nur wenige Daten vor; echte Tokayer zeigten nie unter 1% Glycerin, 83% aller Proben über 1,5% Glycerin. — Bei 53,5% aller Süßweine war das Verhältnis von Glycerin zu Alkohol unter 7, bei 46,5% über 7, und zwar von 7—9 bei 37% u. von 9—14 bei nur 8%. Bei Tokayer hatte nur eine Probe eine Verhältniszahl unter 10; mit einer Zahl 10—14 kamen nur 21%, mit einer Zahl von 14—20 über 45% vor. Weitaus die meisten Süßweine sind daher stark gesprittet. — Tokayer zeigt nie unter 0,5% freie Säuren; solche mit über 0,7% sind nicht selten, während bei Süßweinen nur vereinzelt so hohe Säuregehalte ermittelt wurden. — Der Zuckergehalt, als Invertzucker berechnet, bewegt sich meistens zwischen 100 und 250 g im Liter, steigt bei Süßweinen bis 446 g im Liter. (Z. Anal. Chem. **34**. 354—61.) Heffelm.

J. Moritz, *Ergebnisse der Weinstatistik für 1893.* Vergleicht man die Ergebnisse der Weinstatistik für 1893 mit jenen des Jahres 1892 (**94**. II. 820), so zeigt sich namentlich in betreff des Gehaltes der Weine an Mineralbestandteilen ein erheblicher Unterschied. Auch im Jahre 1893 finden sich in den meisten Weinbaugebieten Weine, die einen Gehalt an Mineralstoffen von weniger als 0,14 g in 100 ccm aufweisen; den geringsten Gehalt an Mineralbestandteilen, 0,112 g in 100 ccm, zeigt ein Wein aus Elsaß-Lothringen. — Der Extraktgehalt der Weine von 1893 sinkt nur in einem Falle unter die Grenze von 1,5 g in 100 ccm (badischer Seewein). Dagegen kommen, allerdings nur in geringer Menge, Weine vor, deren Extraktrest nach Abzug der fixen, bezw. freien SS. unter 1,1 g, bezw. 1,0 g in 100 ccm liegt, u. auch solche, deren Gesamts. erheblich unter 0,45 g in 100 ccm lag. (Arbb. Kais. Ges.-A. **11**. 450—59.) Proskauer.

Eugen Sell, *Über das Butterprüfungsverfahren von R. Brullé und die demselben zu Grunde liegenden Reaktionen.* Das Brullé'sche Verf. (**93**. II. 161; **94**. II. 668) beruht im wesentlichen 1. auf der Silbernitratprobe, durch welche Zusätze von vegetabilischen Fetten, bezw. diejenigen von Margarine, welche solche enthält, erkannt werden sollen, und 2. auf der Probe mit dem Oleogrammeter, welche die Erkennung anderer tierischer Fette, bezw. von solche enthaltender Margarine bezweckt. Vf. stellt das, was sich in der Litteratur über die genannten Verff. findet, zunächst zusammen und knüpft daran die Besprechung eigener Erfahrungen, welche an Butterproben, deren Reinheit sichergestellt ist, gemacht wurden.

Die von Brullé nach den Vorgängen Anderer zur Untersuchung der Butter auf einen Gehalt an Pflanzenölen, bezw. diese enthaltenden Margarinesorten in Vorschlag gebrachte Silbernitratprobe zeigt, wenn die Rk. positiv ausfällt, zwar einen Gehalt der untersuchten Proben an diesen an, aber das Nichteintreten der Rk. kann nicht als Beweis für die Abwesenheit solcher Körper angesehen werden, da es Mittel giebt, die Pflanzenöle, insbesondere das Baumwollsamenöl vor der Vorbereitung so einzu-

richten, daſs die Rk. nicht eintritt. — Das von BRULLÉ nach bereits vorhandenen Vorbildern konstruierte Oleogrammeter (s. B. LEGLER, **84**. 734) liefert Zahlen, die bei mehreren mit demselben Prod. angestellten Versuchen nicht unbeträchtlich auseinandergehen. Im allgemeinen zeigen sich die aus mehreren Vers. berechneten Durchschnittswerte bei einer Butter niedriger, als bei Margarine. Die für reine Winterbutter gefundenen Werte sind von den bei reiner Sommerbutter ermittelten verschieden. Während deutsche Winterbutter nur in selteneren Fällen den von BRULLÉ als normal angegebenen Belastungswiderstand von 250 g zeigt, derselbe vielmehr meist wesentlich höher ist, überschreiten die bei der Sommerbutter gefundenen Werte in einer keineswegs geringen Zahl von Fällen diejenige Zahl, welche für BRULLÉ der Maſsstab zur Erkennung einer stattgehabten Verfälschung mit anderen Fetten ist, sogar um ein bedeutendes. Hierdurch kann, bei völliger Reinheit der Butter, der Verdacht einer stattgehabten Verfälschung entstehen. Aus allen diesen Gründen ist das BRULLÉ'sche Verf. gegenüber anderen bereits bekannten Methoden der Butterunters. als ein Fortschritt nicht anzuerkennen.

Von den Einzelheiten aus der Arbeit seien folgende erwähnt. Eine Probe Winterbutter (mit der MEISSL'schen Zahl 30,63) wies bei der Silbernitratprobe eine sehr viel stärkere rötliche Färbung auf, erschien also verdächtig; die Butter war reine Naturbutter. Zwei Proben Butter, von denen bekannt war, daſs sie aus der Milch von mit Baumwollsamenmehl gefütterten Kühen erzeugt worden, reduzierten die Silberlsg. nicht; dies hat insofern Interesse, als nach HEHNER's Beobachtungen die Butter derartig gefütterter Kühe oft eine Reduktion von $AgNO_3$ bewirken soll. — Eine Margarineprobe, zu deren Bereitung Sahne, Oleomargarine, sogen. Neutrallard (bei 0° ausgepreſstes Schweinefett), Sesamöl u. Erdnuſs gedient hatten, gab eine so geringe Färbung, daſs reine Butter, welcher man von dieser Margarine 5% zugemischt hatte, die Rk. nicht mehr deutlich gab. Derartige Beispiele werden mehrere angeführt. *Pferdefett* reduzierte, im Gegensatz zu den anderen tierischen Fetten, Silbernitrat. Schlieſslich konnte auch die Angabe von BRULLÉ nicht bestätigt werden, wonach bei einer Olivenöl enthaltenden Butter nach Behandlung mit $AgNO_3$ Krystalle auftreten, welche sich von den bei reiner Butter zu beobachtenden durch „Dreiecke unterscheiden, deren Winkel durch Halbierung durchschnitten sind". Die Untersuchung dieser übrigens auch im reinen Butterfett auftretenden Krystalle ergab, daſs sie aus $AgNO_3$ bestehen.

Reine Butter (30 Proben) zeigte im Oleogrammeter einen Belastungswiderstand von durchschnittlich 503 g, mit Schwankungen von 300—710 g. Der Grund liegt in der Schwierigkeit, den Zeitpunkt des Beginnes und die Stärke der Rk., welche sich durch plötzliches Aufschäumen der Fettmasse kund giebt, so zu regeln, daſs sie bei den verschiedenen Nitrierungen völlig gleichmäſsig verläuft. Deshalb besitzen die Reaktionsprodd. keine Gleichmäſsigkeit und verhalten sich daher wie im übrigen, so auch in ihrem Widerstand gegen die Belastung verschieden. — Zwei Oleomargarineproben besaſsen durchschnittlich 7365 und 7150 g Belastungswiderstand, sechs Margarinesorten Mittelzahlen, die zwischen 2845—4160 schwankten.

Butterfett vom Belastungswiderstand 545 gemischt mit:

10%	Margarine	(Belastungswiderstand	3530)	ergab	einen	Belastungswiderstand	665
15 „	„	„	„	„	„	„	795
20 „	„	„	„	„	„	„	940
30 „	„	„	„	„	„	„	1280
10 „	„	(„	3200)	„	„	„	975
15 „	„	„	„	„	„	„	1150
20 „	„	„	„	„	„	„	1225
30 „	„	„	„	„	„	„	1600

Dasselbe Butterfett mit 10% Schweineschmalz (mit Belastungswiderstand 1920) lieferte Belastungswiderstand 580, mit 15% Schmalz 730, mit 20% Schmalz 880, mit 30% Schmalz 1050. Die aus diesen Zahlen berechneten Zusätze stimmen mit den faktischen nie überein. Auch die im Gesundheitsamt gesammelten Erfahrungen hinsichtlich Farbe und Härte der nitrierten Fette stehen mit den Angaben BRULLÉ's nicht im Einklang.

Die *„Reflexionsprobe"* von BRULLÉ (**91**. I. 248. 555) stellt eine Verschmelzung der $AgNO_3$-Probe mit der Oleogrammeterprobe vor. Nachdem die Härte durch die letztere festgestellt worden ist, soll der Tiegel nochmals auf das auf 150° erhitzte Ölbad gebracht, mit 2,5 ccm der alkoh. $AgNO_3$-Lsg. versetzt und der A. verdunstet werden. Bei reiner Butter soll sich das Auftreten einer „russisch-grünen Färbung", bei Margarine einer tiefroten bemerkbar machen; Mischungen beider zeigen zwischen diesen zwei Farben liegende Farbentöne. Die Nachprüfung liefs aber gleichfalls die Wertlosigkeit dieser Probe erkennen.

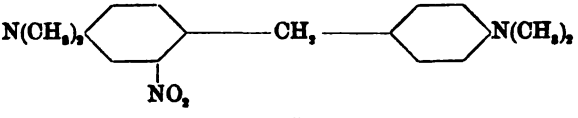
Bei der Prüfung einer Reihe von Butterproben ergab sich das Resultat, dafs es solche giebt, die bei vollkommener Reinheit so hohe Belastungswiderstände aufweisen, dafs sie nach BRULLÉ gefälscht erscheinen mufsten. Ihre Reinheit ging aus der chemischen Unters. (MEISSL'sche Zahl, HÜBL'sche Jodzahl, Refraktometerzahl nach ZEISS-WOLLNY) hervor. Die MEISSL'sche Zahl lag bei Winterbutter höher, als bei Sommerbutter; sie bewegte sich bei 72 Proben der ersteren zwischen 32,1 und 28,38, eine einzige Probe gab die niedrige Zahl 25,96. Sommerbutter (85 Proben) lieferte MEISSL'sche Zahlen zwischen 29,3 und 24,42; vier von diesen waren niedriger als 26. — Die HÜBL'sche Jodzahl wurde bei Winterbutter (70 Proben) zwischen den aufgestellten Grenzwerten 28,57 u. 42,88 gefunden, zwei Proben lagen unterhalb der niedrigsten Grenze von 28,57. Von 88 Sommerbuttern bewegten sich 73 innerhalb obiger normal gehaltener Grenzzahlen, 12 gingen über die höchste Grenzzahl hinaus. — Die Refraktometerzahl nach ZEISS-WOLLNY soll bei reiner Naturbutter bei 25° innerhalb der Skalenteile 49,5—54,0 liegen, während Mischungen mit fremden Fetten Werte zeigen sollen, die zwischen 54—64,8 liegen. Von 75 nach ZEISS-WOLLNY untersuchten Proben Winterbutter entsprachen 74 den an reine Butter gestellten Anforderungen, eine lag wenig unter dem niedrigsten Grenzwert. Für die Sommerbutter ergaben sich Zahlen, die zwischen 52,3 und 54,95 lagen, 11 derselben Proben überschritten die Grenze von 54. (Arbb. Kais. Ges.-A. **11**. 472—504.) PROSKAUER.

Frédéric Reverdin, *Übersicht der neueren Farbstoffe hinsichtlich ihrer Anwendung in der Färberei.* Dem *Chloraminbraun G.* von BAYER & Co., einem direkten Baumwollfarbstoff, wird grofse Licht- und Chlorechtheit nachgerühmt. *Direkt-Tiefschwarz R* zeichnet sich durch Billigkeit aus. *Benzoviolett R* regalisiert gut und ist ziemlich licht- und alkaliecht, schwache Färbungen zeigen Fluoreszenz. *Echt-Lichtgrün*, für Wolle, hat den Vorzug, bei Gaslicht seine Nüance nicht zu verändern. *Azo-Säureblau 4 B* regalisiert gut. *Kochenille-Scharlach P 8* soll die natürliche Kochenille an Feuer und Lichtechtheit übertreffen. Es ist aufserdem schwefel-, alkali- und säureecht. *Chromgelb R extra* soll als Ersatz des Gelbholzes dienen, welches es in jeder Beziehung an Echtheit übertreffen soll. *Sulfoncyanin GR* und *5 extra* werden auf Wolle mit 10% Na_2SO_4 und 5% Ammoniumacetat aufgefärbt und sollen Säuregrün und Säureviolett sowohl durch Echtheit als durch Wohlfeilheit überlegen sein. *Sambesiblau BX und RX* der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation werden auf der Faser diazotiert und mit Amidonaphtoläther entwickelt. Man erhält marineblaue, waschechte Nüancen. Verwandte Farbstoffe sind *Sambesischwarz* B u. F. Durch Kupferpassage wird eine hervorragende Lichtechtheit erzielt. Neue Marken für Baumwolle sind Cachoubraun 2DX und 3DX. Die Manufakture Lyonnaise führt einen neuen basischen Farbstoff ein, das *Tannin-Heliotrop*, welches

an Licht- und Waschechtheit dem Safranin gleichkommt. Die Diaminfarben sind um einige neue Marken bereichert, das *Diaminbraun B* und *3G*. Das *Diaminorange B* und endlich das *Diaminogen extra*. Letzteres liefert auf der Faser diazotiert und mit B-Naphtol entwickelt ein Blauschwarz, welches dem Indigo an Lichtechtheit gleichkommen soll. (Mon. scient. [4] **9**. I. 493—98. Juli.) MUHLERT.

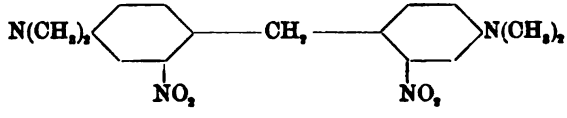
Ed. Ehrmann, *Fortschritte in der Farbenindustrie im Jahre 1894.* — 1. *Tri- und Diphenylmethanderivate.* Ein neues Blau der Patentblaureihe wurde dargestellt durch Kondensation von Metaoxybenzaldehyd mit 1 Mol. Dimethylanilin und 1 Mol. Monomethylorthotoluidin. Die nitrierten Basen I. u. II. werden reduziert, acetyliert

I.



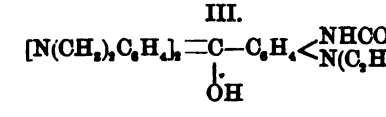
und

II.

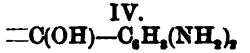


und dann zu den entsprechenden Hydrolen oxydiert, welche als Ausgangsmaterial für Triphenylmethanfarbstoffe von besonderer Schönheit dienen. Zu ähnlichen Farbstoffen gelangte man auf umgekehrtem Wege, indem man Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Diäthylmetaamidoacetanilid zusammenoxydierte (III.). Dieselben sind

III.

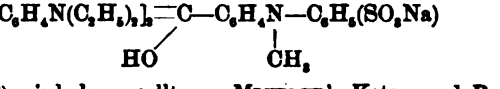


IV.



blau, während die Farbstoffe aus Hydrol und m-Phenylendiamin (IV.) grün sind. (BAYER, DRP. 79 250 und 81 374.) Andere ortho- und metasubstituierte Farbstoffe werden erhalten durch Kondensation von Hydrol mit Naphtylamin- und p-Toluidinsulfons., Diazotieren und Verkochen und nachherige Oxydation. Hydroxylierte Triphenylmethanfarbstoffe wurden auch dargestellt durch Verschmelzen von sulfonierten Diamidotriphenylmethanfarbstoffen (GEIGY, DRP. 80 982). Hydrol mit 1,2-Naphtylaminsulfos. u. verschiedenen Polysulfoss. kondensiert und oxydiert, liefert seifenechte Blaus (BAYER, DRP. 76 073). Alkaliviolett R von BAYER kann als Säure- oder als Chromfarbstoff für Wolle angewandt werden. Es hat wahrscheinlich die Zus. V.

V.

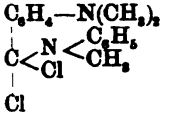


(BAYER, DRP. 69 863) wird dargestellt aus MICHLER's Keton und Benzyl-α-naphtylamin. MEISTER LUCIUS & BRÜNING (DRP. 75 803) verwandelten das VERDA'sche Kondensationsprod. aus p-Nitrobenzaldehyd und Salicyls. durch Oxydation in einen violetten beizenziehenden Farbstoff. Auch durch Kondensation von Hydrol mit Amidonaphtol- und Dioxynaphtalinsulfoss., welche Hydroxyl- und Amidogruppen in Orthostellung zu einander enthalten, werden beizenziehende Triphenylmethanfarbstoffe erhalten (Bad. Anilin- u. Sodafabrik DRP. 76 931 u. 79 320), ebenso durch Vereinigung von o-Aldehydosalicyls. mit 2 Mol. Dimethylanilin. Durch Behandeln der Rhodamine mit aromat. Basen oder Phenolen bei Ggw. von $POCl_3$ stellten MEISTER LUCIUS und BRÜNING neue blauere u. echtere Marken dar (DRP. 75 500. 80 153). Dinitrochlorbenzol

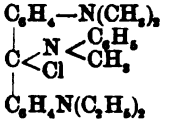
verwandte Substanzen verbinden sich mit Rhodaminen zu den sogen. Nitrosoaminen. Dieselben zeichnen sich durch gelbere Nuancen und gröfsere Affinität zur Baumwollfaser aus (DRP. 75 071 und 76 504). Die sauren Rhodaminfarbstoffe haben in der Wollfärberei wegen ihrer vorzüglichen Eigenschaften, Egalisieren, Licht- und Alkaliechtheit, sich gut eingeführt. Die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation erhielt (DRP. 80 065) einen derartigen Farbstoff durch Kondensation von m-Oxydiphenylaminsulfos. mit Phtalsäureanhydrid. Neu ist die Darst. von Rhodaminen aus Chloral u. m-Amidophenol (Bad. Anilin- u. Sodafabrik, DRP. 81 042). Rhodamine mit NH_2 unter Druck erhitzt, liefern Rhodaminimide, welche durch Wasserabspaltung in sulfonierbare Farbstoffe übergehen (DRP. 81 264). Interessant ist die Gewinnung von Auraminen aus im NH_2 substituierten p-Amidobenzamiden entweder direkt durch Erh. mit tertiären Aminen bei Ggw. von $ZnCl_2$ (Bayer, DRP. 77 329) oder auf folgendem Umwege. Es wird z. B. Dimethylamidobenzomethylanilid durch Erhitzen mit $POCl_3$ in das entsprechende Chlorid (VI.) verwandelt. Dieses giebt durch Behandeln mit Diäthylanilin ein Auramin (VII). Man kann so eine ganze Reihe von gemischten Auraminen sowie aus diesen durch Behandeln mit Alkali eine Reihe von gemischten Ketonen darstellen (Nölting DRP. 79 390).

2. *Thiazine, Oxazine, Safranine, Azine.* Durch Einw. von Hydrol auf verschiedene Azinfarbstoffe wurden neue Blaus gewonnen (Bayer, DRP. 80 282 u. 81 516). Nitrosometaamidophenol wurde kondensiert mit m-Amidokresol (Leonhardt, DRP. 81 242) mit Alkyl-α-naphtylamin (Leonhardt, DRP. 81 371) mit verschiedenen Naphtylaminsulfos. (Bad. Anilin- und Sodafabrik, DRP. 80 532) und Anilinsulfos. Unter den Nitrosoderivaten des Dimethylmetaamidokresols erwies sich nur dasjenige der 1.4.3-Verb. $[OH : CH_3 : N(CH_3)_2]$ als reaktionsfähig. Beizenfärbende Gallocyaninfarbstoffe erhielten Durand und Huguenin aus Gallamins. und Dialkylamidoazo-

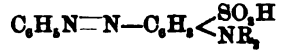
VI.



VII.



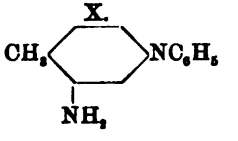
VIII.



benzol (DRP. 76 937), oder aus Galluss. und Amidoazoverbb. vom Typus VIII. und IX. (DRP. 80 434. Gallazin S). Nitrosodialkylmetaamidophenole liefern mit Amidosalicylsäure gleichfalls beizenfärbende Azinfarbstoffe (Badische Anilin und Sodafabrik, (DRP. 78 710). Interessant ist die von Claus u. Jaeck (DRP. 78 748) aufgefundene Bildung von Phenazinen und Naphtazinen durch Oxydation verschiedener Aniline und Naphtylamine mit Chlorkalk. Die Badische Anilin- und Sodafabrik liefs sich Farbstoffe patentieren (DRP. 79 570) aus Phenanthrenchinon und Monoalkylorthophenylendiamin. Bayer benutzte zur Darst. von Azinfarbstoffen die Sulfosäuren diphenylierter oder dialkylierter m-Naphtylendiamine (DRP. 80 778). Safraninartige Farbstoffe erhielten dieselben aus Nitrosoalkylanilinen und m-Amido-p-tolylphenylamin (X.).

IX.

X.



3. *Induline.* Hier sind zu erwähnen zunächst eine ganze Reihe am Stickstoff alkylierter Induline (Bad. Anilin- u. Sodafabrik, DRP. 75 017. 75 929. 78 043), welche aus den entsprechenden Eurhodinen durch Alkylierung gewonnen werden. Zur Darst. dieser letzteren kondensiert man Nitrosoverbb., oder Amidoazoverbb. von Metadi-

aminen mit α-Naphtylamin u. seinen Alkylderivaten. Das von Brandowski durch Oxydation von p-Phenylendiamin erhaltene Tetramidodiphenylazophenylen liefert mit Aminen erhitzt, für den Druck geeignete blaue Farbstoffe (Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, DRP. 79 410). Interessant ist auch die von letzterer aufgefundene Bildungsweise löslicher Induline durch Zusammenoxydieren von asymmetrischen alkylierten Paraphenylendiaminen mit einem sekundären und einem primären Anilin.

4. Akridinderivate. Das Anfangsglied der Phosphinreihe, $C_{20}H_{17}N_3$, kann erhalten werden durch Erhitzen von p-Toluidin mit m-Nitrophenol:

$$2C_7H_9N + C_6H_4{<}^{OH}_{NO_2} = 3H_2O + C_{20}H_{17}N_3.$$

Homologe entstehen durch Ersatz des m-Nitrophenols durch Metanitrotoluidin oder Metanitroalkylaniline (Meister Lucius & Brüning, DRP. 78 377. 79 585. 79 877). Benzoflavin und Akridingelb gehen durch weitere Alkylierung in gelbstichigere Farbstoffe über. Eine neue Synthese von Akridinfarbstoffen besteht im Erhitzen von substituierten Auraminen mit Chlorzink auf 170—210° (Bad. Anilin- & Sodafabrik). (Forts. folgt.) (Mon. scient. [4.] **9**. I. 481—92. Juli.) Muhlert.

Patente.

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Nitrosaminen primärer aromatischer Amidoverbindungen und von deren Salzen.* Das in der Patentschrift Nr. 81 202 beschriebene Verf. zur Darst. von Nitrosaminen aus Diazo- und Tetrazoverbb. primärer Basen läfst sich auch auf das o-Tolidin, Dianisidin, Stilben und das o-Dianisidin anwenden. Es wurden so die Salze des o-Ditolyldinitrosamins, des Stilbendinitrosamins und des o-Dimethoxydiphenyldinitrosamins dargestellt. (Patentbl. **16**. 442. DRP. 81 206. 27/4. 94. — V. Zus.-Pat. zu 78 874. 22/3. 93.; vgl. C. **95**. I. 575 und IV. Zus.-Pat. zu 81 204. S. 392.)

F. v. Heyden Nachf., Radebeul bei Dresden, *Darstellung von geruch- und schmacklosen Stoffen aus phenolartigen Körpern.* Nach dem Verf. des Hauptpatents lassen sich aus den Chlorphenolen und dem m-Kresol neue Arzneistoffe herstellen, welche sich von den Ausgangsprodd. dadurch unterscheiden, dafs sie frei von Geruch und Geschmack und frei von Ätzwirkung sind u. deshalb entgegen diesen Ausgangsprodd. als interne Arzneistoffe ohne Gefahr benutzt werden können. Von den früher beschriebenen Verbb. haben die Chlorophenolcarbonate die gröfsere Wirksamkeit, das m-Kresolcarbonat die gröfsere Unschädlichkeit voraus. Die Herstellung dieser Carbonate erfolgt nach bekanntem, z. B. in den oben genannten Patentschriften gen. beschriebenen Verf. durch Einw. von Phosgen auf die Phenole oder deren Salze. (Patentbl. **16**. 480. DRP. 81 375. 25/3. 94. — III. Zus.-Pat. zu 58 129. 18/11. 90. II. Zus.-Pat. zu 61 848; vgl. C. **92**. II. 312.)

E. Meyer, Berlin, *Trockene Destillation von Melasseendlaugen.* Eingedickte kalkfreie Melasseendlaugen werden mit einem Überschufs von Thonerdephosphat gemischt und hierdurch in einen Zustand versetzt, welcher ihre ungestörte Verkohlung in fortdauerndem Betriebe ermöglicht, indem Schäumen und Übersteigen vermieden werden. Behufs Anreicherung des aus Alkalialuminatphosphat bestehenden Glührückstandes an Alkali wird derselbe von neuem für den erwähnten Zweck mit Melasse gemischt. Das in regelmäfsigem Betriebe dem Ofen entnommene Alkalialuminatphosphat wird entweder nach bekannten Methoden auf Thonerde, Kalkphosphat, Kali- und Natronphosphat etc. weiter verarbeitet oder direkt als Düngemittel verwendet. (Patentbl. **16**. 493. DRP. 81 341. 28/8. 94.)

Schlufs der Redaktion: den 13. Aug. 1895.

Chemisches Central-Blatt.

1895 Band II. Nr. 10. 4. September.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Max Rudolphi, *Über die Giltigkeit der Ostwald'schen Formel zur Berechnung der Affinitätskonstanten.* Wie der Vf. früher (S. 346) angegeben hat, ist für viele anorganische SS. und Salze die Gröfse:

$$\frac{a^2}{\sqrt{v}(1-a)} = k$$

eine Konstante, wobei $a = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ die Dissociationskonstante ist. Es werden die Werte von k nach der Zusammenstellung von OSTWALD aus der Leitfähigkeit folgender Stoffe berechnet: HCl, HCO_3, $HClO_4$, HBr, $HBrO_3$, HJ, $H_2S_2O_6$, $H_2S_4O_6$, H_2SeO_4, HSCN, $H_4Fe(CN)_6$, KCl, $KClO_3$, KJ, KF, K_2SO_3, $KHSO_3$, K_2SO_4, KNO_3, K_2CO_3, $K_2HgS_2O_6$, $KNaSO_3$, K_2CdJ_4, NaCl, $NaClO_3$, $NaClO_4$, NaBr, NaJ, Na_2SO_4, $NaNO_3$, $Na_2B_4O_7$, $NaAsO_2$, Na_2CO_3, $Na_2HgS_2O_6$, LiCl, Li_2SO_4, NH_4Cl, $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$, $MgSO_4$, $Mg_2Fe(CN)_6$, $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, $Cd(NO_3)_2$, $CuSO_4$, Kaliumacetat, Kaliumpseudocumolsulfonat, Kalium-m-nitrobenzolsulfonat, Natriummethylsulfat, Natriumpropylsulfat, Natriumbenzolsulfonat, Natriumnaphtalinsulfonat, Natriumpseudocumolsulfonat, Lithiumbenzolsulfonat, Lithiumnaphtalinsulfonat. Die Werte von k sind bei den anorganischen Stoffen für verschiedene Verdünnungen nahezu konstant. Bei den organischen Salzen findet eine Zunahme von k bei wachsender Verd. statt. Vielleicht erklärt sich dies daraus, dafs λ_∞ zu klein angenommen worden ist.

Bei wechselnder Temperatur zeigen die Werte von k in einzelnen Fällen ein unregelmäfsiges Schwanken um den Mittelwert, in anderen eine regelmäfsige Abnahme bei steigender Temperatur. Zur ersten Gruppe gehören HCl, KCl, KBr, $K_4Fe(CN)_6$, NaCl, $BaCl_2$, zur zweiten Gruppe $KClO_3$, KNO_3, Na_2SO_4, $NaNO_3$, $MgSO_4$ und $Ba(NO_3)_2$. Bei den Salzen der zweiten Gruppe ist der Unterschied zwischen den Mittelwerten von k bei verschiedenen Temperaturen nicht sehr grofs. Aus dem Zahlenmaterial wird ferner geschlossen, dafs analoge Verbb. ähnlicher Elemente annähernd gleich grofse Konstanten haben, und dafs die Haloide mit den Nitraten derselben Elemente annähernd gleich grofse Konstanten besitzen und gröfsere als die Carbonate und Sulfate, die unter sich gleiche Konstanten haben. (Z. Physik. Chem. 17. 385—426. 26/7. Eberswalde). BODLÄNDER.

W. Ostwald, *Über physiko-chemische Mefsmethoden.* Der Vf. giebt einen Überblick über die Fragen, welche durch physikalisch-chemische Methoden gelöst werden können, und über die Bedeutung der durch dieselben erlangten Ergebnisse. Das aus der Volumenergie eines Stoffes in gasförmigem oder gelöstem Zustande bestimmte „Molekulargewicht" kann energetisch als diejenige Menge eines Stoffes definiert werden, für welche der Wert der Konstanten $R = \frac{pv}{T}$ einen bestimmten, für alle Stoffe gleichen Wert erreicht. Zur Bestimmung dieses Wertes kann man alle Zustandsänderungen benutzen, bei denen die Volumenergie pv in Frage kommt. Ob die auf diese Weise gemessene molekulare Konzentration von einheitlichen oder gemengten

Stoffen herrührt, wird auf diesem Wege nicht entschieden. Unter gleichen Bedingungen geben die einzelnen Methoden der Messung der Volumenergie die gleichen Werte des Molekulargewichts. Die elektrolytische Leitfähigkeit giebt nur über die Konzentration einer bestimmten Klasse von Stoffen, der Ionen, Auskunft, aber in beschränkterem Maſse, als die kolligativen Eigenschaften, da nicht nur die Temperatur, sondern auch die Natur der Ionen und des Lösungsmittels einen Einfluſs auf die Beziehung der Leitfähigkeit zur Ionenkonzentration ausübt. Zur Erkennung einer bestimmten gröſseren Klasse von Stoffen kann auſser der Leitfähigkeit nur noch die Eigenschaft der Zirkularpolarisation in beschränkterem Maſse, nämlich zur Erkennung von Verbb. mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom dienen.

Die übrigen Meſshilfsmittel beziehen sich auf individuelle Stoffe. Die analytischen Rkk. zeigen die Ggw. bestimmter Ionen an. Es wird durch sie die Ggw. u. die potentielle Menge eines bestimmten Ions angezeigt, d. h. die Menge, die sich aus den vorhandenen Stoffen in kurzer Zeit bilden kann. Alle Rkk., bei denen indifferente Stoffe mit einander oder mit Ionen reagieren, erfolgen in meſsbarer, meist langer Zeit. Um die in jedem Augenblick thatsächlich vorhandene Konzentration eines bestimmten Ions, nicht seine potentielle Menge zu ermitteln, dienen die eigentlichen, physikalischen Methoden. Auſser den auf der Messung bestimmten Eigenschaften, wie Farbe, Drehung, Magnetismus etc. beruhenden Methoden sind noch solche von Wichtigkeit, die auf den Gesetzen des chemischen Gleichgewichts beruhen. Zu den letzteren gehört das elektrometrische Verf., die katalytische Methode und die Methode der Löslichkeitsbestimmung. Durch das elektrometrische Verf. kann die Ggw. kleinster Mengen gewisser Ionen festgestellt werden, und zwar sowohl von Kationen als von Anionen; sie beruht darauf, daſs der Potentialunterschied zwischen einer metallischen Elektrode und einer sie berührenden Fl. nur von der Konzentration der Metallionen der letzteren abhängig ist. Von den katalytisch wirkenden Stoffen beschleunigen die Wasserstoffionen jeden chemischen Vorgang, u. die Beschleunigung ist ihrer Konzentration proportional. Unterss. über den quantitativen Einfluſs anderer katalytisch wirkender Stoffe, z. B. von Oxydationsbeschleunigern, fehlen noch. Die Löslichkeitsmethode beruht auf dem Satze, daſs die Konzentrationen eines jeden Bestanteils in zwei angrenzenden Phasen immer in einem bestimmten Verhältnisse stehen müssen. Alle diese Methoden geben einen weit sichereren Aufschluſs über die Beschaffenheit der in der Lsg. vorhandenen Stoffe u. über ihre Mengen, als die Konstitutionsbestimmungen der organischen Chemie. Diese Methoden haben noch nicht diejenige Anwendung gefunden, die ihnen ihrer Bedeutung nach zukommt. (Z. Physik. Chem. **17**. 427—45. 26/7.) BODLÄNDER.

Morisot, *Über ein neues galvanisches Element.* Als positiver Pol befindet sich eine Platte aus Retortenkohle in verd. H_2SO_4 (1 : 3 W.), welche kalt mit $K_2Cr_2O_7$ gesättigt ist; Krystalle dieses Salzes in einem kurzen Trichter in die obere Partie der Fl. gebracht, halten diese auf dem Sättigungsgrade. Ein poröser Thoncylinder, gefüllt mit Natronlauge (D. etwa 1,05), ist in die Depolarisationsflüssigkeit eingestellt. Innerhalb des Thoncylinders befindet sich ein zweiter Thoncylinder, konz. NaOH-Lsg. und als negativen Pol eine amalgamierte Zn-Platte enthaltend. Das Element zeigt anfangs 2,5 Volt und hält sich dann während 10-stündiger ununterbrochener Thätigkeit konstant auf 2,4 Volt. Der Innere Widerstand beträgt gegen 0,8 Ohm. Von drei zu drei Stunden zieht man etwa 40 ccm der verd. Lauge ab u. setzt das gleiche Quantum frische verd. Lauge hinzu; durch diese Manipulation behält das Element andauernd fast absolute Konstanz des Stromes. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 251—53. [29/7.*].) SCHMITZ-DUMONT.

Henri Moissan u. **Henri Gautier**, *Neue Methode zur Bestimmung der Dichte von Gasen* (Fig. 44). Die Methode gestattet eine ziemlich genaue und schnelle Be-

stimmung der Dichte von Gasen, von denen nur eine geringe Menge zu Gebote stehen; sie soll namentlich zur Identifizierung von Gasen dienen und zur Kontrolle der Reinigung derselben, sowie zur Verfolgung des Verlaufes chemischer Rkk. Die Kugel *A* mit dem Hahn *R* wird mit trockener atmosphärischer Luft gefüllt und gewogen. Der Meſsapparat *B* faſst etwa 95 ccm und trägt auf seinem engeren Teile *bc* eine Teilung, an der das genaue Volum vom Hahn *R* an abgelesen werden kann. Durch den Dreiweghahn *R''* steht *B* mit der Kapillare *K* in Verb. Durch Heben der mit Quecksilber gefüllten Kugel *C* mit dem Hahne *R'* füllt man *B* und *K* mit reinem, trockenem Quecksilber, führt die Spitze von *K* in das Gefäſs ein, in welchem sich das zu untersuchende Gas befindet, und saugt etwa 100 ccm desselben durch Senken von *C* nach *B*. Man schlieſst *R''*, stellt *C* so ein, daſs das Quecksilber in *D* und *c* gleich hoch steht, und miſst das Volum des Gases. *A* wird evakuiert u. mittels des Schliffes *m* mit *B* verbunden. Die Konstruktion des Schliffes *m*, durch welche das Eindringen von Fett in die Kugel *A* verhindert wird, ist aus der seitlichen Zeichnung ersichtlich. Man öffnet vorsichtig *R* und *R''* und läſst das Gas aus *B* in die Kugel *A* eintreten, ohne daſs das Quecksilber den Hahn *R''* berührt. Für den toten Raum in *m* wird eine ein für allemal feststehende Korrektion in Rechnung gebracht. Man entfernt *A* aus dem Schliff, reinigt die Schliffstelle von Fett, läſst nach *A* trokene Luft eintreten, bis Atmosphärendruck darin herrscht, und wägt *A*. Ist die Differenz beider Wägungen *p*, das abgemessene Gasvolum *v*, die Dichte des Gases *x*, der Barometerstand *H* und die Temperatur *T*, so ist:

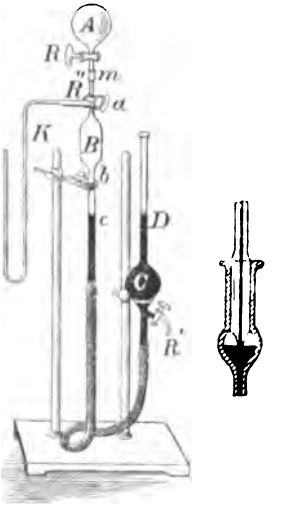


Fig. 44.

$$x = 1 + \frac{760 \cdot p\,(1 + 0{,}003\,67\,t)}{0{,}001\,293 \cdot v \cdot H.}$$

Kontrollbestimmungen ergaben für CO_2, 1,523—1,525, für H_2 0,066—0,068, für O_2 1,100—1,101, für N_2 0,979—0,980, während die von Regnault gefundenen Werte 1,529, 0,069, 1,1056 und 0,9714 sind. (Liebig's Ann. [7.] **5**. 568—73. August.)

Bodländer.

Anorganische Chemie.

J. Tudor Cundall, *Die Dissociation des flüssigen Stickstoffperoxyds. Teil. II. Der Einfluſs des Lösungsmittels.* (Vgl. **92**. I. 145.) Es wurde die Dissociation des Stickstoffdioxyds in 14 indifferenten Fll. kolorimetrisch untersucht, nämlich in Chlf. Äthylenchlorid, Äthylidenchlorid, Methylenchlorid, Kohlenstofftetrachlorid, Bzl., Monochlorbenzol, Monobrombenzol, Äthylbromid, Äthylenbromid, Bromoform, Siliciumtetrachlorid, CS_2 und Eg. Die Dissociation findet in allen diesen Fll., aber im verschiedenen Grade statt. Der Dissociationsgrad bei einer bestimmten Temperatur ist hauptsächlich eine additive Eigenschaft der Bestandteile des Lösungsmittels und untergeordnet von dessen Konstitution beeinfluſst. Die Anzahl der C-Atome des

Lösungsmittels ist ohne Einfluſs auf die Dissociation; stärker ist der des Wasserstoffs. Es folgen in der Wirkung Brom, Chlor, Schwefel u. Silicium. Äthylenchlorid befördert die Dissociation weniger als Äthylidenchlorid. — Es scheint, daſs, wenn überhaupt eine Rk. zwischen dem Stickstoffperoxyd und dem Lösungsmittel stattfindet, diese nicht exothermisch ist. (Chem. News **72**. 56. 2/8.; London Chem. Soc. Ind. [20/6.*].)
BODLÄNDER.

William Ramsay, *Eine Verbindung des Argons?* Von der Überlegung ausgehend, daſs, wenn Argon eine Verb. gäbe, diese wahrscheinlich endotherm sein würde, und von der ferneren Überlegung, daſs endotherme Verbb. bei den höchsten Temperaturen stabiler sind, lieſs der Vf. den elektrischen Lichtbogen zwischen Kohlen in einer Atmosphäre von trockenem Argon überspringen. Der Funken war vorher, um okkludierte Gase zu entfernen, zwischen den Kohlenstäben längere Zeit im Vakuum übergesprungen. Nachdem der Bogen vier Stunden auf trockenes Argon eingewirkt hatte, hatte sich dessen Volum um etwa $^1/_6$ vermehrt. Das Volum änderte sich nicht bei Behandlung das Gases mit W., Ätznatron oder ammoniakalischem Kupferchlorür, so daſs die Bildung von CO_2 oder CO ausgeschlossen ist. Das Spektrum des Gases besteht neben einem schwachen Argonspektrum aus einem sehr leuchtenden, fein kanelliertem Spektrum, welches fast kontinuierlich erscheint und daneben einige Linien enthält, die im Argonspektrum fehlen. (Chem. News. **72**. 51. 2/8.)
BODLÄNDER.

G. Hugot, *Über einige Alkaliphosphide.* Durch Einw. von metall. K auf roten Phosphor in Ggw. von fl. NH_3 erhielt Vf. in ähnlicher Weise wie JOANNIS (**92**. I. 149) die Verb. $KP_5.3NH_3$ (soll wohl heiſsen KP_2. D. Ref.), welche beim Erh. auf 180° ihren Gehalt an NH_3 verliert unter Bildung einer rotbraunen M. von der Formel KP_5. Die Verb. $KP_5.3NH_3$ konnte nicht ganz rein erhalten werden, da das als Nebenprodukt entstehende Kaliumamid in überschüssigem flüssigen Ammoniak l. ist. $NaNH_2$ ist in flüssigem Ammoniak unl., und kann daher die Phosphorverb. des Natriums P_5Na. $3NH_3$ davon befreit werden. Die beiden Phosphide KP_5 und NaP_5 werden durch feuchte Luft unter Bildung von Phosphorwasserstoff zers. — Bei Einw. des roten Phosphors auf überschüssiges Alkali entstehen andere Verbb. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 206—8. [22/7.*] Faculté des Sciences in Bordeaux.)
HESSE.

G. Marchetti, *Studium einiger Fluorsalze und Fluoroxysalze des Kaliums.* Bei der Darstellung der Salze $TiF^4.2KF.H_2O$ und $MoO^2F^2.2KFl.H_2O$, endlich $WO^2F^2.2KF.H_2O$ hat Vf. beobachtet, daſs alle diese Salze wasserfrei krystallisieren, wenn sie aus konz. HF oder konz. HCl krystallisiert werden. Das von DELAFONTAINE beschriebene Salz $MoO^2F^2.KF.H_2O$ hält der Vf. für ein Gemenge des von ihm beschriebenen Anhydrids mit $MoOF^4.KF$. (L'Orosi **18**. 181—88. Juni. Florenz. Lab. Chim. Pharm. Istit. Sup.)
FROMM.

V. Thomas, *Über einige Eigenschaften der Verbindungen des Eisenchlorürs mit Stickoxyd.* Die dargestellten Verbb. (**95**. I. 680; II. 349) sind bei gewöhnlicher Temperatur nicht dissociiert. — *Einwirkung von Wasser.* Die Verb. $FeCl_2.2NO$ löst sich in W. ohne Gasentw. auf. Die Verbb. mit geringem Gehalt von NO zers. sich mit W. unter Gasentwicklung. — *Einwirkung der Alkalien.* Bei Zusatz von Alkali zu einer sauerstofffreien Lsg. einer der drei Verbb. bildet sich ein zuerst grauweiſser, dann grünblauer, endlich schwarz werdender Nd. Fällt man eine mit Stickoxyd gesättigte Eisenlsg. mit Alkali, so entsteht eine mehrere Stunden andauernde Entw. von N_2O und N. Fällt man eine wss. Lsg. der auf trockenem Wege bereiteten Stickstoffverbb. mit Alkali, so entsteht keine Gasentwicklung. — *Einwirkung von NO auf Fe_2Cl_4NO und $5Fe_2Cl_4NO$.* Diese Einw. ist sehr gering, es wird von Lsgg. der Verbb. nur wenig Gas absorbiert, welche Absorption anscheinend auf einer

oxydierenden Wirkung beruht. — *Einwirkung des Vakuums auf den Niederschlag, den KOH in der Lösung der Salze Fe_2Cl_4NO und $5Fe_2Cl_4NO$ bewirkt.* Es bildet sich dabei eine Entwicklung von N. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 204—6. [22/7.*].)
HESSE.

Maurice François, *Einwirkung des Anilins auf Merkurojodid.* Diese Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$Hg_2J_2 + 2C_6H_5NH_2 = HgJ_2(C_6H_5NH_2)_2 + Hg.$$

Diese Rk. ist begrenzt. Wenn der Gleichgewichtszustand erreicht ist, so enthält die Fl. beim K. des Anilins (182°) auf 100° g Mischung 26,35 g HgJ_2. — Die Einw. des Anilins auf Hg_2J_2 ist der von DITTE untersuchten Rk. von W. auf einige Salze (Wismutnitrat, Quecksilbersulfat etc.) vergleichbar. Die Umsetzung wird durch die im Anilin gelöste Menge Merkurijodid bestimmt. Diese gesättigte Lsg. von Anilin mit Merkurijodid kann dann zum Lösen und Krystallisieren von Merkurojodid benutzt werden. Durch Erhitzen im Sandbade werden 500 g Anilin u. 250 g Merkurijodid gelöst, zur Lsg. 20 g Merkurojodid gegeben, einige Zeit geschüttelt, gekocht u. bei 170—180° filtriert. Durch Abkühlen der filtrierten Lsg. konnten 5,75 g umkrystallisierten Merkurojodids erhalten werden. Die Lauge kann zu einer neuen Krystallisation benutzt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 253—56. [29/7.*].)
HESSE.

T. K. Rose, *Über einige physikalische Eigenschaften der Chloride des Goldes.* In Ggw. von freiem Chlor unter einem Druck von 2 Atmosphären desselben schm. Goldtrichlorid bei 288°. D. des Trichlorids is 4,3, des Monochlorids 7,4. Es ergiebt sich hieraus das Atomvolum des Chlors in den Goldverbb. zu $4 \times 5{,}1$, während SCHRÖDER bei anderen Chlorverbb. den Wert $3 \times 5{,}1$ fand. Verflüchtigtes Goldtrichlorid kondensiert sich in Aggregaten von Krystallen, deren System nicht bestimmt werden konnte. (Chem. News **72**. 56. 2/8.; London Chem. Soc. [20/6.*].) BODL.

Organische Chemie.

Louis Henry, *Synthetische Bildung nitrierter Alkohole.* In Fortsetzung der früheren Arbeit (S. 156) wurde die Rk. des Formaldehyds mit Nitromethan, Nitroäthan und Nitropropan untersucht. — A. Nitroäthan. Dasselbe löst sich in einer wss. 40%ig. Formaldehydlsg. auf, bei Zusatz von festem K_2CO_3 entsteht heftige Rk., beim Stehen im Vakuum gesteht die Lsg. zu einer kryst. M. Nach der Gleichung:

$$CH_3NO_2 + 3CH_2O = NO_2C{-}(CH_2OH)_3$$

hatte sich quantitativ *tertiäres Trioxynitrobutan* gebildet, feine Nadeln oder Prismen, F. 158—159°, ll. in W., A., Methylalkohol, Aceton, wl. in Ä. Es gelang nicht, durch Einw. von 1, resp. 2 Mol. Formaldehyd die Verbb. $OH.CH_2{-}CH_2NO_2$ und $NO_2.CH{-}(CH_2OH)_2$ darzustellen. — B. Nitroäthan. Dieses ist in der wss. Formaldehydlsg. unl., bei Zusatz von K_2CO_3 lebhafte Rk., beim Erhitzen auf 35° findet Lsg. statt unter Entw. von Wärme (Temperatur 85°). Nach dem Abkühlen erhält man *Dihydroxynitrobutan*, weiße, kryst. Verb., F. 139—140°, ll. in W., A., Methylalkohol, Aceton, wl. in Ä., welches sich nach der Gleichung:

$$NO_2.CH_2{-}CH_3 + 2CH_2O = NO_2C{<}\begin{matrix}(CH_2{-}OH)_2\\ CH_3\end{matrix}$$

gebildet hatte. — C. Sekundäres Nitropropan. Die Rk. ist weniger heftig, das Reaktionsprod., der tertiäre *Nitroisobutylalkohol*, $NO_2.C{<}\begin{matrix}(CH_3)_2\\ CH_2OH\end{matrix}$, krystallisiert in

Nadeln oder weifsen Blättchen, F. 82°, weniger l. in W. u. leichter l. in Ä., als die vorigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 210—13. [22/7.*].) HESSE.

Th. Zincke, *Über eine Säure $C_5H_8O_2$ aus Hexachlorketo-R-penten.* Neben Äthylidenpropionsäure (vergl. **93**. II. 805; **95**. I. 332) entsteht bei der Reduktion der Säure C_4Cl_5COOH aus dem Keton C_5Cl_6O, F. 92°, mit Natriumamalgam eine zweite Säure $C_5H_8O_2$, die *Butincarbonsäure* oder *Pentinsäure*, welche bei der Dest. der rohen Äthylidencarbonsäure in vacuo zuletzt übergeht, bei 102—103° schm., deren Bariumsalz in W. ll. ist, u. deren Calciumsalz mit H_2O krystallisiert. Durch weitere Einw. von Natriumamalgam wird die neue S. verändert und wahrscheinlich in Äthylidenpropionsäure übergeführt. Die neue S. nimmt nur 1 Mol. Brom auf und bildet so *Dibrompentensäure*, $C_5H_8Br_2O_2$, F. 88—89°, verbindet sich dagegen mit 2 Mol. HBr zu einer neuen *Dibromvaleriansäure*, F. 51—52°, welche sich durch ihr grofses Krystallisationsvermögen auszeichnet und sich von den drei bekannten normalen Dibromvaleriansäuren unterscheidet. Die Pentinsäure kann demnach keine dreifache Bindung enthalten, mufs vielmehr zwei Doppelbindungen besitzen, welche so verteilt sind, dafs eine Addition von 2 Mol. Brom ausgeschlossen ist. Dies könnte bei Doppelbindungen, welche benachbart liegen, der Fall sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1644—47. 29/7. [15/7.] Marburg. Chem. Inst.) FROMM.

Ernst von Meyer, *Über dimolekulare Nitrile u. ihre Abkömmlinge.* I. *Diacetonitril* (vergl. P. S. BURNS, **93**. I. 567). Vf. beobachtet neben der stabilen Form, F. 52—53°, noch eine labile, F. 74—76°, welche schwerer in Bzl. l. ist, als die altbekannte, u. durch Erwärmen in letztere übergeführt werden kann. Ob diese beiden Verbb. stereoisomer oder tautomer sind, ist nicht entschieden. Durch Chlor wird ein Atom Wasserstoff des Diacetonitrils ersetzt, so entsteht durch Einw. von Chlorkalklsg. *Chlordiacetonitril*, F. 120°, das vielleicht der Formel $\begin{matrix} H_2C.C : NCl \\ \dot{C}H_2 . CN \end{matrix}$ entspricht, analog wird durch Bromkalilauge *Bromdiacetonitril*, F. 123°, erhalten. Die Einw. von Chlorkohlensäureäther auf Diacetonitril liefert zwei Prodd., ein chlorfreies Produkt, weifse Blättchen aus Ligroin, F. 84°, welche nach der Analyse der Formel $C_{10}H_9N_3O_2$ entsprechen, u. deren Konstitution noch nicht ermittelt ist, u. ein chlorhaltiges Prod., welches durch KOH in die von HOLZWART beschriebene Base $C_8H_9N_3$, F. 221—222°, übergeführt wird. Diese Base entsteht aus 2 Mol. Diacetonitril durch Verlust von NH_3 und ist einsäurig, sie liefert mit Essigsäureanhydrid ein Monoacetylderivat, F. 250°, u. entsteht bei verschiedenen Rkk. aus Diacetonitril; so bildet sich die Base bei der Einw. von Äthylenbromid, von Benzylcyanid, von Anthranils., von Salzsäuregas und von Chlorkohlenoxyd. Im letzteren Falle bildet sich neben der bekannten Base F. 222—223° noch eine isomere, F. 157°, welche durch Erhitzen in das höher schm. Isomere übergeht. Durch salpetrige S. wird die Base $C_8H_9N_3$ im Sinne der Gleichung:

$$C_8H_9N_3 + NOOH = H_2O + N_2 + C_8H_8N_2O$$

in eine neue Verb., F. über 260°, verwandelt, welche mit der von HOLZWART aus der Base durch sd. W. gewonnenen isomer, aber nicht identisch ist. Vf. vermutet, dafs der Base $C_8H_9N_3$ die Formel I., ihrem Umwandlungsprod. durch salpetrige S. die Formel II. und dem durch sd. W. erzeugten die Formel III. zukommt.

I.	II.	III.
$H_2C.C : CHCN$	$H_2C.C : CHCN$	$H_2C.C : C.CN.COCH_3$
$\dot{N}H$	$\dot{O}$	$\dot{C}H_2CN$
$H_2C.\dot{C} : CHCN$	$H_2C.\dot{C} : CHCN$	

HCl wird von Diacetonitril addiert. Carbanil wird gleichfalls addiert u. hierbei drei analytisch gleich zusammengesetzte Prodd., $C_{11}H_{11}N_3O$, F. 121—122°, F. ca. 150° u. F. 229°, gebildet. Cyanamid kondensiert sich mit Diacetonitril nach der Gleichung:

$$2C_4H_6N_2 + CN.NH_2 + H_2O = 3NH_3 + C_9H_{10}N_4O$$

unter Bildung einer neuen Verb., F. 145°, welche durch sd. W. CO_2 und NH_3 abspaltet und in die oben erwähnte, von HOLZWART entdeckte Verb. $C_8H_8N_2O$ übergeht. — Diazobenzolchlorid wirkt nach der Ansicht des Vfs. auf Diacetonitril zuerst nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} H_2C.C(NH) \\ \dot{C}H_2.CN \end{matrix} + C_6H_5N_2Cl = \begin{matrix} H_2C.C(NH) \\ \dot{C}(N_2HC_6H_5)CN \end{matrix} + HCl$$

unter Bildung von *Phenylhydrazondiacetonitril*, welches leicht, schon durch Umkrystallisieren mit salzsäurehaltigem A., in *Phenylhydrazocyanaceton* (F. 166—167°), $\begin{matrix} H_2C.CO \\ \dot{C}(N_2HC_6H_5)CN \end{matrix}$, übergeht. Das letztere verbindet sich mit Phenylhydrazon zu einem Osazon, F. 162—170°, und entsteht auch aus Cyanacetoxim und Diazobenzolchlorid. Analog verbindet sich Methylisoxazolonimid mit Diazobenzolchlorid zu einer Verb. (IV.), F. 119°, welche durch Erwärmen mit HCl in die durch KNORR bekannte Verb. V., F. 188—189°, übergeht.

IV. $\begin{matrix} H_2C.C:N \\ \cdot \quad >O \\ \dot{C}.C:NH \\ \ddot{N}_2HC_6H_5 \end{matrix}$ V. $\begin{matrix} H_2C.C:N \\ \cdot \quad >O \\ \dot{C}.CO \\ \ddot{N}_2HC_6H_5 \end{matrix}$ VI. $\begin{matrix} C_2H_5.C:N \\ H_2C.\dot{C}.\dot{N}.NHC_6H_5 \\ \dot{C}N \end{matrix}$

Durch die Einw. von Hydrazin auf Diacetonitril entstehen drei isomere Verbb. $C_8H_{10}N_4$ je nach den Bedingungen, F. 85°, F. 107° und F. 200—201°, deren zwei erstere durch HCl in die letztere übergehen. Nur die erste der drei Verbb. liefert mit salpetriger S. eine orangerote Fällung, $C_7H_6N_4$, F. 213°, die zweite liefert mit Diazobenzolchlorid Phenylhydrazoncyanaceton. Eine der drei Verbb. mufs das Azin des Cyanacetons, $\begin{matrix} H_2C.C:N.N:C.CH_2 \\ \dot{C}H_2CN \quad \dot{C}H_2CN \end{matrix}$, sein. — Aus Benzaldehyd und Diacetonitril entsteht in Eg.-Lsg. durch HCl ein Kondensationsprod. $C_{15}H_{12}N_2$, F. 205—206°, und durch Natriumäthylat in alkoh. Lsg. eine anders zusammengesetzte Verb., F. 201 bis 202°, welche durch verd. H_2SO_4 in die erste Verb. übergeht.

II. *Dipropionitril* besteht nur in einer Form, F. 47—48°, und verhält sich in mehreren Punkten verschieden vom Diacetonitril, so liefert das Dipropionitril mit Halogenen, Chlorkohlensäureäther, Phosgen, Carbanil, Benzaldehyd und Hydrazin keine brauchbaren Prodd., und nur mit Diazobenzolchlorid zwei Verbb. $C_{12}H_{14}N_4$, F. 151° und F. 149°, welche wohl der Formel VI. entsprechen, da sie durch HCl nicht verändert werden.

III. *Acetopropiodinitril*, F. 113°, entsteht nach Verss. von O. PROBST aus gleichen Mol. Aceto- und Propionitril und Natrium, liefert kein Oxim, wohl aber ein Monobenzoylderivat, F. 98—100°, welches gegen KOH unbeständig ist.

IV. *Benzoacetodinitril* wird durch W. bei 120—130° in NH_3 und Cyanacetophenon zers., durch Carbanil bei 125° in ein Additionsprod. gleicher Mol., F. 192°, verwandelt und durch HCl in alkoh. Lsg. in eine Verb., F. 144°, verwandelt, welche durch Kondensation zweier Mol. Cyanacetophenon unter Austritt von H_2O entstanden ist. Mit Diazobenzolchlorid bildet das Benzoacetodinitril *Phenylhydrazonoxyanaceto-*

phenon, $\begin{matrix}C_6H_5.CO\\ \dot{C}(N_2HC_6H_5)CN\end{matrix}$, F. 135°, mit Benzaldehyd *Benzylidenbenzoacetondinitril*, F. ca. 260°, $\begin{matrix}C_6H_5.CN\\ \cdot\\ CH.CN\end{matrix}>CH.C_6H_5$. Durch salpetrige S. entsteht aus Benzoacetodinitril ein salpetrigsaures Salz, F. 151°, $\begin{matrix}C_6H_5.CN.NO\\ \dot{C}(NOH)CN\end{matrix}$, welches durch HCl unter Entwicklung von salpetriger Säure zu *Isonitrosocyanacetophenon*, F. 122°, $\begin{matrix}C_6H_5.CO\\ \dot{C}(NOH)CN\end{matrix}$, zers. wird. Die letztere Verb. bildet ein Silbersalz.

V. *Benzopropiodinitril* liefert mit wss. salzsaurem Hydroxylamin kein Oxim, vielmehr das isomere *Phenylmethylisoxazolonimid*, F. 92°, welches mit HCl in äther. Lsg. das Salz $C_{10}H_{10}N_2O.HCl$ bildet.

VI. *p-Toluacetodinitril* bildet breite Prismen, F. 108°, aus A., ist wl. in W., sll. in Bzl. und Ä. und gegen Alkalien sehr beständig. Dasselbe wird durch verd. HCl bei 110° in *Cyanmethyl-p-tolylketon*, F. 104—105°, verwandelt, dessen Oxim, F. 150 bis 151°, durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf das Dinitril entsteht. Essigsaures Phenylhydrazin verwandelt dieses Dinitril in eine Verb. F. 169°, welcher wegen ihrer Beständigkeit die Formel $\begin{matrix}C_6H_4(CH_3).C:N\\ \dot{C}H:C\\ \dot{N}H_2\end{matrix}>NC_6H_5$ u. nicht die Hydrazonformel zugeschrieben wird. Durch Brom wird das Dinitril in *Monobromtoluacetodinitril*, F. 164°, neben bromwasserstoffsaurem Toluacetodinitril, durch Chlorkalk in *Monochlortoluacetodinitril*, F. ca. 149°, verwandelt. Das Toluacetodinitril liefert ein Monobenzoylderivat, F. 179°, ferner mit Diazobenzolsalz ein *Phenylhydrazoncyanmethylketon*, $C_6H_4(CH_3).CO.C(N_2HC_6H_5)CN$, F. 152—153°, und mit Benzaldehyd eine Benzylidenverb., F. gegen 215°.

VII. *p-Tolupropiodinitril*, F. 98—99°, bildet, aus Bzl.-Lsg. durch PAe. gefällt, Krystalle und liefert mit salzsaurem Hydroxylamin nicht das Oxim, sondern das isomere Isoxazolonimid, F. 134°.

VIII. *Diphenacetonitril (Dibenzylcyanid)* bildet ein Öl, welches nicht ohne erhebliche Zers. destilliert werden kann, und bildet mit Hydroxylaminchlorhydrat das Isooxim des Phenacetobenzylcyanids, F. 107°. Das Phenacetobenzylcyanid selbst bildet mit NH_3-Gas bei 170° Dibenzylcyanid.

IX. *Benzophenacetodinitril (Imidobenzoylbenzylcyanid)*, $C_6H_5C(NH).CH(C_6H_5)CN$, entsteht durch NH_3 aus *α-Cyandesoxybenzoin*, Nadeln, F. 87—90°, aus PAe., und bildet Blättchen, F. 146°, welche durch verd. warme HCl in das Keton zurückverwandelt werden. (J. pr. Chem. **52**. 81—117. 17/7. [März.] Dresden. Organ. Lab. d. Techn. Hochsch.) FROMM.

W. H. Archdeacon u. **J. B. Cohen**, *Eine Methode zur Darstellung von Cyansäure.* Erhitzt man Harnstoff im geschlossenen Rohre mit der theoretischen Menge Phosgen in 20%iger Toluollsg., so erfolgt erst bei Temperaturen über 180 bis 230° eine Rk., bei der viel Chlorwasserstoff frei wird. Es wurden in Mengen von 127 bis 133% von dem angewandten Harnstoff ein braunes mikrokrystallines Prod. erhalten, welches sich, ohne eine Veränderung zu erleiden, in k. konz. H_2SO_4 l. und durch Zusatz von W. krystallinsch wieder ausgeschieden wird. Es ist in Alkalien l., und aus der neutralen Lsg. des Ammonsalzes wird durch Silbernitrat ein weifser, amorpher Nd. gefällt. Die charakteristischen Nadeln des Natriumsalzes und der amethystfarbene Nd. auf Zusatz von Kupferammoniumsulfatlsg. liefsen die Verb. als *Cyansäure* erkennen. Dieselbe entsteht wahrscheinlich durch die Rk.:

$$3CO(NH_2)_2 + 3COCl_2 = 2(CONH)_3 + 6HCl.$$

(Chem. News **72**. 57. 2/8; London Chem. Soc. Ind. [20/6.*].) BODLÄNDER.

F. Stolz, *Erwiderung auf die Abhandlung von R. von Rothenburg: Zur Konstitutionsfrage der n-Phenylpyraxolone* (vergl. S. 37). Polemik ohne neue Versuche. (J. pr. Chem. **52**. 138—41. 17/7. Höchst a. M. Farbwerke MEISTER LUCIUS und BRÜNING.) FROMM.

W. P. Wynne und **A. Greeves**, *Die sechs Dichlortoluole und ihre Sulfonsäuren.* WYNNE hat (**92**. II. 361) die Sulfonderivate des 1 : 2 : 5- und 1 : 3 : 4-Dichlortoluols beschrieben. Es wurden die übrigen Dichlortoluole und ihre Sulfonsäuren untersucht. *1 : 2 : 3-Dichlortoluol* wurde nach drei Methoden bereitet, durch Chlorierung aus 1 : 2 : 5-Nitro-o-toluidin, aus LELLMANN nnd WÜRTHNER's 1 : 2 : 3-Nitraceto-o-toluidid, F. 158°, und durch Nitrierung aus o-Chlortoluolsulfons. Das Dichlortoluol hat K_{760}. 207—208° und giebt bei der Oxydation eine bei 164° schm. Dichlorbenzoës. Beim Sulfonieren wurden zwei isomere Sulfonss. erhalten, die durch ihre Bariumsalze getrennt wurden. Die S. aus dem weniger l. Bariumsalz bildet ein sll. Chlorid, welches in radialgruppierten Nadeln vom F. 45° krystallisiert und ein bei 221° schm. Amid giebt, während die S. aus dem löslicheren Bariumsalz das 1 : 2 : 3 : 5-Derivat ist und wie dieses ein in gut ausgebildeten Prismen krystallisierendes Chlorid vom F. 85° und ein bei 183° schm. Amid giebt. *1 : 2 : 4-Dichlortoluol* wurde nach ERDMANN's Methode aus m-Toluylendiamin, aus 1 : 2 : 4-Nitro-o-toluidin und durch Nitrierung aus o-Chlortoluolsulfons. bereitet. Es hat K_{760}. 199 bis 200° und giebt bei der Sulfonierung die 1 : 2 : 4 : 5-Säuren, welche durch das in breiten Tafeln krystallisierende Chlorid, F. 71°, und das bei 177° schm. Amid charakterisiert ist. Das *1 : 2 : 6-Dichlortoluol* wurde aus dem 1 : 2 : 6-Nitro-o-toluidin von GREEN und LAWSON bereitet; K_{760}. 199—200°. Bei der Oxydation giebt es eine bei 139° schm. Dichlorbenzoës. Bei der Sulfonierung wurde eine S. erhalten, deren in prismatischen Nadeln krystallisierendes Chlorid bei 60°, und deren Amid bei 204° schm. *1 : 3 : 5-Dichlortoluol* wurde aus 1 : 3 : 4 : 5-Dichlor-p-toluidin nach der Methode von LELLMANN und KLOTZ und aus dem 1 : 2 : 3 : 5-Dichlor-o-toluidin von CLAUS und STAPELBERG dargestellt; K_{760}. 201—202°. Das Chlorid der Sulfons. ist sll. und schm. bei 45°; das Amid hat F. 168°.

Zum Zwecke der Bestimmung der Konstitution der Dichlortoluolsulfons. wurden die Nitroderivate der 5 bekannten Chlortoluolsulfonss. dargestellt und geprüft. Es gab 1 : 2 : 4-o-Chlortoluolsulfons. bei der Nitrierung als Hauptprod. die 1 : 2 : 4 : 5-Nitrosäure, und es ist daher die daraus bereitete Dichlortoluolsulfons. identisch mit der aus 1 : 2 : 5-Dichlortoluol erhaltenen. In gleicher Weise giebt 1 : 2 : 5-o-Chlortoluolsulfons. als Hauptprod. 1 : 2 : 4 : 5-Nitrosäure und als Nebenprod. die 1 : 2 : 3 : 5-Nitrosäure. 1 : 2 : 3-Nitro-o-toluidin wurde nach der SANDMEYER'schen Methode in *Nitro-o-Chlortoluol*, K_{760}. 263° umgewandelt. Dieses giebt bei der Reduktion das 1 : 2 : 3-o-Chlor-m-toluidin, K_{760}. 228—229°, dessen Acetylderivat bei 132° schm. In gleicher Weise giebt 1 : 2 : 4-Nitro-o-toluidin ein *Nitro-o-chlortoluol*, welches in hellgelben, bei 65° schm. Nadeln krystallisiert, und das *o-Chlor-p-toluidin*, K_{760}. 245°, dessen Acetylderivat F. 86° besitzt. 1 : 2 : 5-Nitro-o-toluidin giebt bei der Chlorierung in Ggw. von Jod ein *Chlornitro-o-toluidin* vom F. 168°. Es ist dies das 1 : 2 : 3 : 5-Derivat, da es nach Eliminierung der Amidogruppe das bei 61° schm. Nitrochlortoluol liefert, ferner das 1 : 3 : 5-Chlor-m-toluidin, welches durch sein Acetylderivat vom F. 151° charakterisiert ist, und die bei 182° schm. 1 : 3 : 5-Dichlorbenzoës. Nach der SANDMEYER'schen Methode wurde das entsprechende Nitrodichlortoluol erhalten, welches in hellgelben, bei 83° schm. Nadeln krystallisiert, und aus diesem durch Reduktion das Dichlor-m-toluidin, welches in Nadeln vom F. 88° und K_{760}. 292° krystallisiert u. ein Acetylderivat vom F. 187° giebt. 1 : 2 : 6-Nitro-o-toluidin giebt

ein *Chlor-o-toluidin*, K_{760}. 245°, dessen Acetylderivat bei 154° schm. Die Vff. mit der Unters. des Gemisches der Dichlortoluole beschäftigt, das man erhält, w man o-Chlortoluol nach der Methode von SEELIG chloriert. (Chem. News 72. 2/8.; London Chem. Soc. Ind. [20/6.*].) BODLÄNDER.

W. P. Wynne und **J. Bruce**, *Die Disulfonsäuren aus Toluol und aus o- u. p-Chlortoluol.* WYNNE hat (**92**. II. 361) angegeben, dafs bei der Sulfonierung von p-Chlortoluol ein Gemisch der 1 : 2 : 4- und der 1 : 3 : 4-Sulfonsäure entsteht. wurden die Mengenverhältnisse dieser SS. direkt und durch Unters. der Disulf bestimmt, die bei Sulfonierung von p-Chlortoluol mit einer 20% Anhydrid haltenden Schwefels. entstehen. Zum Zweck der Vergleichung wurden nach Methode von SANDMEYER aus der p-Toluidinmono- u. -disulfonsäure von bekan Konstitution die Chlorss. dargestellt. Die durch RICHTER aus 1 : 3 : 4- u. 1 : 2 p-Toluidinmonosulfosäure dargestellten p-Toluidindisulfonsäuren sind 1 : 3 : 4 : 6- 1 : 2 : 4 : 6-Derivate. Die erstere S. giebt nach Eliminierung der Amidogruppe Toluoldisulfons., welche mit der aus der 1 : 2 : 5 : -o-Toluidinsulfons. nach der X thatmethode erhaltenen identisch ist. *1 : 2 : 4-p-Chlortoluolsulfonsäure*, die aus entsprechenden Amidos. bereitet wurde, giebt ein wl. Bariumsalz, ein Chlorid F. 23—24° und ein bei 142° schm. Amid. Bei der Sulfonierung mit 20%iger hydroschwefels. entsteht als einziges Prod. eine S., die mit der aus 1 : 2 : 4 : 6-p luidindisulfons. erhaltenen identisch ist. *1 : 3 : 4-p-Chlortoluolsulfonsäure* aus entsprechenden Amidosäure giebt ein ll. Bariumsalz, ein in Tafeln vom F. 54° sc Chlorid und ein Amid vom F. 154°. Bei der Sulfonierung mit 20%iger Anhy schwefelsäure wurden zwei Disulfonsäuren erhalten, von denen das Hauptprod. 1 : 3 : 4 : 6-Derivat ist, da es mit der aus 1 : 3 : 4 : 6-p-Toluidindisulfons. erhalt Säure identisch ist. p-Chlortoluol giebt bei der Sulfonierung mit 20%ig. Anhy schwefelsäure unter ähnlichen Bedingungen ein Gemisch von etwa 3 Tln. 1 : 2 : 4 und 1 Tl. 1 : 3 : 4 : 6-Säure.

Die nach HASSE's Methode bereitete *1 : 2 : 3 : 5-o-Toluidindisulfonsäure*, d Identität mit HASSE's Prod. durch Umwandlung in das Bromtoluoldisulfochlorid wiesen wurde, giebt nach Elimination der Amidogruppe durch die Hydrazinmet eine Toluoldisulfons., welche sich von der von HASSE beschriebenen S. unterscheidet da ihr Chlorid nicht bei 132°, sondern bei 95° schm. 1 : 2 : 5-o-Chlortoluolsulf giebt bei weiterer Sulfonierung ein Prod., welches von dem aus HASSE's S. nach SANDMEYER'schen Methode darstellbaren verschieden zu sein scheint und w untersucht wird. — Aufser den bekannten 1 : 2 : 4-, 1 : 2 : 5- und 1 : 3 : 5-To disulfonss. wurden die folgenden Toluoldisulfonss. dargestellt. *1 : 2 : 6-Toluoldisu säure* wurde aus der 1 : 2 : 4 : 6-p-Toluidindisulfons. durch Eliminierung der Am gruppe dargestellt. Sie bildet ein mit 1½ Mol. W. in kleinen Prismen krys Kaliumsalz u. ein Chlorid, welches in Schuppen vom F. 99° krystallisiert. *1 : 3 Toluoldisulfonsäure* wurde aus der 1 : 3 : 4-p-Toluidin-m-sulfons. nach der Xan methode bereitet. Ihr Kaliumsalz krystallisiert mit 1 Mol. W. in Nadeln u. bei Behandlung mit Phosphorpentachlorid das Chlorid, das aus Bzl. mit ½ Mol. in grofsen Prismen vom F. 60° und aus PAe. in Schuppen vom F. 111° krystalli (Chem. News **72**. 58—59. 2/8.; London Chem. Soc. [20/6.*].) BODLÄNDER.

C. M. Luxmoore, *Die Oxime des Benzaldehyds u. ihre Derivate.* Wie DUNST und der Vf. (**94**. I. 383) gezeigt haben, geht Benzantialdoxim vor der Umlagerung in Benzsynaldoxim durch Chlorwasserstoff in ein Benzantialdoximchlorhydrat über, welches sich beim Lösen in das Synchlorhydrat umlagert. Es wurden auch beiden isomeren Sulfate dargestellt. Da der Umlagerung des Antioxims in das S oxim immer die Bildung eines Derivates des ersteren vorangeht, welches dann das beständigere Synderivat übergeht, so ist eine stereochemische Erklärung

Isomerie wahrscheinlich. Durch die Einw. von Brommethyl auf Benzantialdoxim wurde das bei 67° schm. Bromhydrat von dessen „Stickstoff"-Methyläther dargestellt. Dieser Äther liefert dieselben Prodd. bei der Hydrolyse und der Reduktion, wie der aus Benzsynaldoxim erhaltene „Stickstoff"-Methyläther, unterscheidet sich aber von diesem durch den niederen F. u. die Geschwindigkeit, mit der er hydrolysiert wird. Das Hydrobromid ist beständig, aber der Äther selbst geht beim Stehen schnell in den Synstickstoffäther über. Strukturformeln können die Existenz der vier isomeren Äther (zwei Stickstoff- und zwei Sauerstoffäther) nicht erklären. Wahrscheinlich sind die Aldoxime selbst stereoisomer; aber beide wirken tautomer, und das Synaldoxim reagiert leichter im Sinne der Isoximidoformel, als das Antialdoxim. Mit Phosphorpentachlorid geben beide Oxime etwas Formanilid, hauptsächlich aber Benzonitril. Phosphortrichlorid verwandelt Benzantialdoxim in ein äußerst unbeständiges Chlorderivat. Mit Benzsynaldoxim giebt Phosphortrichlorid sofort Benzonitril und HCl. — Fast alle stereochemischen Hypothesen erklären gleich gut die Isomerie der Oximidoverbb. des dreiwertigen Stickstoffs, aber bei den Derivaten des fünfwertigen Stickstoffs steht die Theorie von PICKERING mit den Beobachtungen mehr im Einklang, als die übrigen Theorien. (Chem. News **72**. 57. 2/8.; London Chem. Soc. [20/6.*].)
BODLÄNDER.

H. R. Hirst und **J. B. Cohen**, *Über eine Methode zur Darstellung der Formylderivate aromatischer Amine.* Formamid reagiert mit den aromatischen primären Aminen in Ggw. von k. Eg. unter Bildung von Formylderivaten. Man läßt das Gemisch einige Stunden stehen u. gießt es dann in W. Das Prod. ist nahezu rein u. wird in sehr befriedigender Ausbeute erhalten. Die Rk. erfolgt nach dem Schema:

$$R'.NH_2 + HCO.NH_2 + CH_3.CO_2H = R'.NH.COH + CH_3.CO_2NH_4.$$

Die sekundären, ein Alkyl enthaltenden aromatischen Amine reagieren nur in der Hitze, während Diphenylamin und die tertiären Amine auch beim Kochen nicht reagieren. Es wurden die Formylderivate der folgenden Basen dargestellt: Anilin, o- und p-Toluidin, α- und β-Naphtylamin, Phenyl- und o-Tolylhydrazin, Methyl- u. Äthylanilin, p-Phenylendiamin und Benzidin. (Chem. News **72**. 57. 2/8.; London Chem. Soc. [20/6.*].)
BODLÄNDER.

George F. Jaubert, *Über Nitro- und Amidoderivate des p-Ditolylamins.* p-Ditolylamin in der zehnfachen Menge kalter konz. H_2SO_4 gelöst und bei niederer Temperatur (—5°) mit der berechneten Menge einer Mischung von HNO_3 u. H_2SO_4 versetzt, liefert m-Nitro-p-ditolylamin. Das Nitroprod. wurde nicht isoliert; die Reduktion desselben mit Zinn und HCl oder Zink und Eg. liefert *m-Amido-p-ditolylamin*, F. 71°, welches von beigemengtem Ausgangsmaterial durch Krystallisation aus Lg. getrennt wird, identisch ist mit dem Amidoprod. aus m-Toluylendiamin und p-Toluidin, sich in eine Diazoverb. verwandeln läßt, welche bei der Kombination mit R-Salz einen roten Farbstoff liefert und in ein Isomeres des Safranins T verwandelt werden kann (vgl. **95**. I. 691). — Bei der Nitrierung in Eg.-Lsg. liefert das p-Ditolylamin *Trinitro-p-ditolylamin*, F. 268°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1647—50. 29/7. [17/7.] Rom. Chem. Univ.-Inst.)
FROMM.

Edmund Thiele und **Hugo Weil**, *Über „Benzylenimid"*. Vff. veröffentlichen im Hinblick auf die Publikation von O. DIMROTH und J. THIELE (**95**. I. 1168) ihre Erfahrungen. Das Zinndoppelsalz der Base erhalten Vff. nur bei Verwendung der theoretischen Menge Zinnchlorür (LELLMANN und STICKEL verwenden die vierfache Menge). Statt des Schwefelammoniums verwenden Vff. zur Entfernung des Zinns Natronlauge, nehmen den getrockneten Nd. in Chlf. auf und fällen mit Ä. So wird eine amorphe, hellgelbe Base erhalten, die zwischen 110—115° schm., ll. ist in Chlf.

Epichlorhydrin, Phenol, Naphtalin, wl. ist in Toluol, Bzl. und A. und fast unl. Lg. Die Analyse der Base stimmt auf die Formel C_7H_7N, die Molekulargewichtsbestimmung auf die vierfache Formel $C_{28}H_{28}N_4$. Durch Einw. von HCl auf die Lsg. der Base entsteht ein orangegelbes Pulver, dessen Werte zwischen den von Formeln $(C_{14}H_{14}N_2HCl)_2HCl$ und $(C_{14}H_{14}N_2H_2Cl_2)_2$ erforderten liegen. Die dieses Salzes mit Sodalsg. liefert eine um H_2O reichere Base $(C_7H_7N)_4.H_2O$, F. bis 131°. Die Einw. von Ameisens. liefert ein Formiat $(C_7H_6NCOH)_4.H_2O$, F. welches bei der Verseifung gleichfalls die wasserhaltige Base bildet. Durch werden verschiedene Acetylierungsstufen gebildet, welche durch Verseifung in die wasserreichere Base übergehen. Essigsäureanhydrid führt die Base in Verb. $(C_{14}H_{12}N_2.COCH_3)_2H_4C_2O_4$, F. ca. 125°, über. Durch verd. H_2SO_4 bei darauffolgende Behandlung mit Soda wird die Base nur unvollständig in das haltige Prod. verwandelt. Benzylenimid verbraucht bei der Behandlung mit auf jedes Atom Stickstoff ein Mol. Nitrit und liefert zwei Prodd., ein alkalilösliches wahrscheinlich $C_{28}H_{22}(N.NO)_2(OH)_2.H_2O$, und ein alkaliunlösliches, wohl $C_{28}H_{22}(NO)_2O(H_2O)$. Bei der Behandlung mit Nitrobenzaldehyd liefert das Benzylenimid je nach den Bedingungen zwei Verbb., $(C_{28}H_{22}N_4)(C_7H_5NO_2)_2$, F. ca. 175°, $(C_{28}H_{22}N_4)(C_7H_5NO_2)_3.H_2O$, F. ca. 150°; beide Verbb. werden durch Alkali in Aldehyd und die wasserhaltige Base gespalten. — Aus diesen Verss. schliefsen Vff., dafs dem Benzylenimid die Formel $C_{28}H_{28}N_4$ zukomme, und dafs dasselbe zwei Amido- und zwei Imidogruppen enthalte. Die Anlagerung von W. unter den verschiedensten Bedingungen führt Vff. zu der Vermutung, dafs das Benzylenimid eine doppelte (Stilben-) Bindung enthalte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1650—55. 29/7. [18/7.] Münchener Chem. Lab. k. Akad. d. Wissensch.) FROMM.

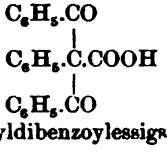
R. Walther, *Über Reduktionen mit Phenylhydrazin.* Phenylhydrazin reduziert bei erhöhter Temperatur, 160—170°, Azobenzol zu Hydrazobenzol und verwandelt sich dabei selbst in Bzl. Amidoazobenzol wird durch Phenylhydrazin zu Anilin und p-Phenylendiamin reduziert; aus Diazoamidobenzol konnte bei Behandlung mit Phenylhydrazin Anilin neben vielen Schmieren gewonnen werden. Auch sauerstoffhaltige Verbb. werden reduziert, so ergiebt Nitrobenzol Anilin, o- und p-Nitrotoluol die entsprechenden Toluidine, o-Nitrophenol giebt o-Amidophenol, Nitrosobenzol giebt Anilin, m-Dinitrobenzol giebt m-Nitranilin oder m-Phenylendiamin. Nitrosodimethylanilin wurde unter anderem zu Azodimethylanilin reduziert, Nitrosodiphenylamin dagegen unter Stickoxydulabspaltung in Diphenylamin verwandelt. Formanilid wird nicht von Phenylhydrazin reduziert. Aus Sulfanilsäure und Phenylhydrazin wird Stickstoff entwickelt, Ammoniak, Bzl. und Anilin u. das Ammonsalz einer S. gebildet, welch bei 270° noch nicht schm. (J. pr. Chem. **52**. 141—44. 17/7. [15/7.] Dresden. Org. chem. Lab. Techn. Hochsch.) FROMM.

H. R. Hirst und **J. B. Cohen**, *Eine Modifikation von Zincke's Reaktion.* Ein kleines Stück Aluminiumblech, welches durch Eintauchen in eine Lsg. von Quecksilberchlorid mit Quecksilber überzogen ist, leitet die Rk. zwischen Benzylchlorid, Chloroform etc. einerseits, aromatischen KW-stoffen andererseits schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. So wurde aus Benzylchlorid und Benzol reines Diphenylmethan in guter Ausbeute gewonnen, und in ähnlicher Weise wurden Phenyltolylmethan und Phenylxylylmethan dargestellt. (Chem. News **72**. 57. 2/8.; London Chem. Soc. [20/6.] BODLÄNDER.

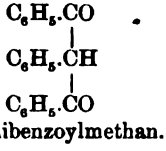
Francis R. Japp und **G. Druce Lander**, *Kondensation von Benzil mit Acetessigsäureäthyläther.* Bei Erhitzung eines Gemisches von Benzil und Acetessigester mit Natriumäthylat in alkoh. Lsg. findet eine Kondensation der beiden erstgenannten Verbb. statt:

$$2C_{14}H_{10}O_2 + C_6H_{10}O_3 = C_{34}H_{26}O_6 + H_2O.$$

Das Kondensationsprod. wird in Form einer Krystallalkohol enthaltenden Natrium-
, gewonnen, aus welcher Essigsäure den *Äthyläther der Anhydrodibenzilacetessig-*
e, $C_{34}H_{28}O_6$, F. 210—211°, abscheidet. Es gelingt nicht, diesen Äther zu
ifen, weil er sehr leicht in seine Komponenten zerfällt. Erhitzt man den Ä. mit
der etwas H_2SO_4 enthält, so entsteht der *Äthyläther der Äthylanhydrodibenzil-*
essigsäure, $C_{34}H_{27}(C_2H_5)O_6$, der aus A. in dünnen Prismen vom F. 167° kry-
isiert und durch Ätzkali leicht verseift wird. Die freie S. $C_{32}H_{28}(C_2H_5)O_6$ wird
Benzol in mikroskopischen Nadeln vom F. 216° erhalten; sie ist dem Kondensationsprod. isomer. Wendet man Isobutylalkohol statt Äthylalkohol zur Esterifikation
Kondensationsprod. an, so erhält man den *Äthyläther der Isobutylanhydrodibenzil-*
essigsäure, $C_{34}H_{27}(C_4H_9)O_6$, der aus einem Gemisch von Bzl. u. PAe. in kleinen,
202° schm. Nadeln krystallisiert. Die freie S. wird aus der Lösung in Bzl. in
en Nadeln vom F. 237° erhalten.
Oxydiert man das Kondensationsprod. mit Chromtrioxyd in Eg.-Lsg., so giebt
e einbasische S. der Formel $C_{22}H_{16}O_4$, welche aus einem Gemisch von Essig-
r und PAe. in Nadeln krystallisiert, die bei 200° unter Abspaltung von CO_2
a. Es entsteht hierbei eine Verb. $C_{21}H_{16}O_2$, welche aus A. Nadeln vom F. 119
120° giebt. Vielleicht läfst sich die Konstitution der beiden Verbb. durch die
stehenden Formeln ausdrücken:



Phenyldibenzoylessigsäure.



Phenyldibenzoylmethan.

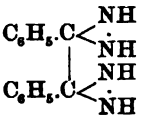
Rauchende Jodwasserstoffsäure verwandelt bei ihrem K. das Kondensationsprod.
eine Verb. $C_{21}H_{24}O$, welche aus einem Gemisch von Essigäther und PAe. in
en Prismen vom F. 187—188°, krystallisiert:

$$C_{34}H_{28}O_6 + 3H_2 = C_{21}H_{24}O + C_2H_6O + CO_2 + 2H_2O.$$

Da die Möglichkeit vorlag, dafs das Kondensationsprod. ein Carbäthoxylderivat
Anhydracetondibenzils ist, reduzierten die Vff. die letztere Verb. mit rauchender
wasserstoffsäure u. erhielten das nämliche Reduktionsprod. $C_{21}H_{24}O$, F. 187—188°,
t einer isomeren, aus einem Gemisch von Äthylacetat und PAe. in Pyramiden
F. 155—159° krystallisierenden Verb. Die Konstitution des Kondensations-
l. konnte, da auch die des Anhydracetondibenzils unbekannt ist, noch nicht be-
mmt werden. (Chem. News **72**. 56—57. 2/8.; London Chem. Soc. [20/6.*].) Bodl.

Th. Curtius und **A. Blumer**, *Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf*
nzoin und Desoxybenzoin. Hydrazinhydrat und Benzoin wirken aufeinander unter
dung von *Benzoinhydrazin*, $\frac{C_6H_5.CHOH}{C_6H_5.\dot{C}:N.NH_2}$, F. 75°, farblose Prismen aus A.
r Ä., l. in Bzl., Chlf., wl. in W., unl. in NaOH und NH_3. Benzoinhydrazin
uziert Fehling'sche und ammoniakal. Silberlösung und wird durch verdünnte
eralss. in Benzoïn und Hydrazinsalz gespalten, enthält also die Gruppe $:N.NH_2$
nicht die Gruppe $\cdot HN.NH\cdot$. — Auch durch sd. W. wird das Benzoinhydrazin zers.
Natrium in alkoh. Lsg. bildet das Benzoinhydrazin je nach den Bedingungen
ei Verbb. Einfach-Natriumbenzoinhydrazin, $\frac{C_6H_5.CHOH\ ?}{C_6H_5.\dot{C}:N.NHNa}$, und Dinatrium-
nzoinhydrazin, $\frac{C_6H_5.CHONa\ ?}{C_6H_5.\dot{C}:N.NHNa}$, durch Essigsäureanhydrid wird es in *Acetyl-*

benzoinhydrazin, F. 132°, übergeführt. Nur schwierig kondensiert sich das Benzoinhydrazin mit Aldehyden, namentlich schwer krystallisierbar sind die Kondensationsprodd. mit Ketonen. Das *Benzalbenzoinazin*, $\begin{matrix}C_6H_5.CHOH\\ C_6H_5.\dot{C}:N.N:CH.C_6H_5\end{matrix}$, schmilzt bei 133°, das *o-Nitrobenzalbenzoin* bei 195°, das *m-Nitrobenzalbenzoin* bei 192°, das *Cuminylbenzoinazin* bei 117°, die Darstellung des *Benzoinketazins* (F. 157°), $\begin{matrix}C_6H_5.CHOH\ \ HO.HC.C_6H_5\\ C_6H_5.\dot{C}:N.N:\dot{C}.C_6H_5\end{matrix}$, ist nur einmal aus Benzoinhydrazin und Benzoin gelungen, bei allen anderen Darstellungen traten statt dieser Verb. die drei hochschm. stickstoffhaltigen Substanzen auf, von denen unten die Rede sein wird. Sowohl bei der Einw. äth. HCl, als auch bei der alkoh. HCl, als auch beim Erhitzen für sich entstehen drei stickstoffhaltige Substanzen. Eine derselben, F. 246°, welche sich in konz. H_2SO_4 mit karminroter Farbe l. und beim Verd. unverändert wieder ausfällt, entspricht wohl der Formel $\begin{matrix}C_6H_5.C{=}C.C_6H_5\\ C_6H_5.\dot{C}:N.\dot{N}:C.C_6H_5\end{matrix}$, eine andere, F. 261°, l. sich in H_2SO_4 unverändert mit schwach gelber Farbe u. ist vielleicht $\begin{matrix}C_6H_5.CH.NH.HC.C_6H_5\\ C_6H_5.\dot{C}:N.N:\dot{C}.C_6H_5\end{matrix}$, die dritte, F. 202°, ist *Bisbenzoylphenylaximethylen* und entspricht nach Analyse, Molekulargewichtsbetimmung und Verhalten der Formel $\begin{matrix}C_6H_5.CO\ \ \ OC.C_6H_5\\ C_6H_5.\dot{C}:N.N:\dot{C}.C_6H_5\end{matrix}$; denn dieselbe wird durch Mineralss. in Benzil u. Hydrazinsalz gespalten, wird ferner durch 3 Mol. Hydrazinhydrat in Bisdiphenylhydrazimethylen (nebenstehende Formel) zerlegt, welches durch seine Zersetzung zu Tolan, Stickstoff und Wasser identifiziert werden kann, und endlich durch Zinkstaub in essigsaurer Lösung zu Desoxybenzoin und NH_3 reduziert. Vff. nehmen an, dafs das Benzoinketazin, welches bei allen Rkk., die zu den drei Verbb. führen, erwartet wurde, nach der Gleichung:



$$2\begin{matrix}C_6H_5.CH.OH\ \ HO.HC.C_6H_5\\ C_6H_5.\dot{C}\ \ :\ \ N.N:\dot{C}.C_6H_5\end{matrix} + 2N_2H_4 =$$

$$\begin{matrix}C_6H_5.CO\ \ \ OC.C_6H_5\\ C_6H_5.\dot{C}:N.N:\dot{C}.C_6H_5\end{matrix} + \begin{matrix}C_6H_5.C{=}{-}C.C_6H_5\\ C_6H_5.\dot{C}:N.N:\dot{C}.C_6H_5\end{matrix} + 4NH_3 + 2H_2O$$

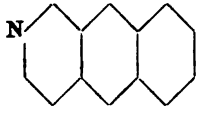
durch das abgespaltene Hydrazin zerlegt wird. In der That findet sich in allen Prodd. der Rkk. NH_3 statt Hydrazin. — Desoxybenzoin und Hydrazin vereinigen sich unter Wasserabspaltung zu *Benzylphenylmethylenhydrazin*, $\begin{matrix}C_6H_5.CH_2\\ C_6H_5.\dot{C}:N.NH_2\end{matrix}$, F. 62°, welches durch Jodtinktur unter Hydrazinabspaltung in *Bisbenzylphenylaximethylen (Benzylphenylketazin)*, $\begin{matrix}C_6H_5.CH_2\ \ H_2C.C_6H_5\\ C_6H_5.\dot{C}:N.N:\dot{C}.C_6H_5\end{matrix}$, F. 164°, übergeht. (J. pr. Chem. **52**. 117—37. 17/7. [Februar 1893.] Kiel. Chem. Univ.-Inst.) Fromm.

M. Guerbet, *Über Isocampholsäure*. Vf. beschreibt eine Reihe von Salzen und Äthern der von ihm (**94**. II. 474) dargestellten Isocampholsäure, $C_{10}H_{18}O_2$. *Ammoniumisocampholat*, $C_{10}H_{17}(NH_4)O_2$, perlmutterartige, weifse, leicht zerfliefsliche Blättchen. — *Kaliumisocampholat*, $C_{10}H_{17}KO_2$, farblose, sehr zerfliefsliche Nadeln, die schwer voneinander u. der Mutterlauge zu trennen sind. — *Natriumisocampholat*, $C_{10}H_{17}NaO_2$, sehr zerfliefsliche Nadeln. — *Calciumisocampholat*, $(C_{10}H_{17}O_2)_2Ca$, läng-

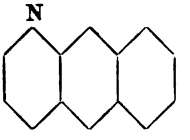
liche Nadeln, wl. in absolutem A., ll. in k. W., weniger in w. W. — *Strontiumisocampholat*, $(C_{10}H_{17}O_2)_2Sr$, kleine, farbl. Prismen. — *Bariumisocampholat*, $(C_{10}H_{17}O_2)_2Ba$, farblose Prismen, in kaltem W. leichter l., als in w. W. — *Magnesiumisocampholat*, $(C_{10}H_{17}O_2)_2Mg$, weifses Pulver, ll. in w. W., weniger in k. W. — *Zinkisocampholat*, $(C_{10}H_{17}O_2)_2Zn$, unl. in W., swl. in A., ll. in Ä., kleine, farblose Prismen. — *Kupferisocampholat*, $(C_{10}H_{17}O_2)_2Cu$, kurze, grüne Nadeln, unl. in W., sll. in Ä. — *Silberisocampholat*, $C_{10}H_{17}AgO_2$, ein in W. unl., in A. l., weifses Pulver. — Im Gegensatz zu ihrem Isomeren giebt die Isocamphols. leicht Äther beim Behandeln der betreffenden alkoh. Lagg. der S. mit HCl. Die Äther sind leicht verseifbar. *Methylisocampholsäureäther*, $C_{10}H_{17}(CH_3)O_2$, farblose, ölige Fl., K. 216—218°, D°. 0,9593. — *Äthylisocampholsäureäther*, $C_{10}H_{17}(C_2H_5)O_2$, farblose, ölige Fl. von sehr unangenehmem Geruch, K. 228—229°, D°. 0,9477, Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +21{,}30°$. *Isopropylisocampholsäureäther*, $C_{10}H_{17}(C_3H_7)O_2$, farblose, ölige Fl., K. 245—246°. *Isobutylisocampholsäureäther*, $C_{10}H_{17}(C_4H_9)O_2$, farblose, ölige Fl., K. 150—151° unter 4 cm Quecksilberdruck. *Amylisocampholsäureäther*, $C_{10}H_{17}(C_5H_{11})O_2$, farblose, ölige Fl., K. 167—168° unter 2,5 cm Druck. *Isocampholylchlorid*, $C_{10}H_{17}ClO$, eine bei 135 bis 137° unter 10 cm Quecksilberdruck sd., ölige und farblose Fl. von schwachem Geruch. Mit wss. NH_3 giebt es das Amid $C_{10}H_{17}ONH_2$. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 769—75. 5/8.) HAEFCKE.

A. Philips, *Über Anthrapyridin*. Die Anthrapyridinchinone (vgl. **94**. II. 437) werden durch Zinkstaub und wss. Ammoniak zu α- u. β-Anthrapyridinen reduziert. Bei der Reduktion lösen sich die Chinone unter Färbung auf; nach einigem Erwärmen verschwindet die Farbe. Nd. und Lösung werden mit Chlf. extrahiert. — *β-Anthrapyridin* (I.) bildet, aus HCl-Lsg. durch NH_3 gefällt, rötliche Flocken,

I.



II.



F. 160°, deren Platindoppelverb. $(C_{13}H_9N.HCl)_2PtCl_4$ in W. unl. ist, welche in gelblichen Blättchen sublimieren, welche wl. in W., ll. in A., Ä., Chlf., Bzl. sind, deren Lagg. fluoreszieren, und welche gelb gefärbte Salze bilden, deren Lagg. gleichfalls Fluoreszenz zeigen. *α-Anthrapyridin* (II.) schmilzt bei 275°, sublimiert in rötlichgelben Nadeln, bildet eine unl. Platinverb. Auch die Salze dieser Verb. zeigen geringe Fluoreszenz in ihren Lagg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1658—60. 29/7. [8/7.] Genf. Univ.-Lab.) FROMM.

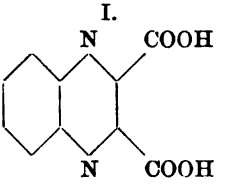
A. Philips, *Über Chinoxalinaminocarbonsäure*. Die Chinoxalindicarbons. (I.) von HINSBERG und KÖNIG (vgl. **94**. II. 695) wird durch Essigsäureanhydrid bei 130° in ihr Anhydrid, F. 251°, verwandelt. Das letztere wird durch NH_3 in Benzol suspendiert in das Ammoniumsalz der entsprechenden Aminsäure, F. 225°, nach der Gleichung:

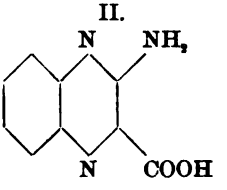
$$C_6H_4N_2{<}^{CO}_{CO}{>}O + 2NH_3 = C_6H_4N{<}^{CONH_2}_{COONH_4}$$

verwandelt. Durch SS. wird aus diesem Salz die freie Aminsäure ausgefällt, welche bei 183° unter Zers. schm., dann wieder fest wird, um bei 255° wieder zu schmelzen. Durch siedendes W. wird die Aminsäure zum sauren Ammoniumsalz der Chinoxalindicarbonsäure verseift:

$$C_6H_4N_2{<}^{CONH_2}_{COOH} + H_2O = C_6H_4N_2{<}^{COONH_4}_{COOH}.$$

Löst man die Carbonaminsäure des Chinoxalins in sehr verd. NaOH und behandelt die Lsg. mit Natriumhypobromit auf dem Wasserbade, so läfst sich aus der entstandenen braunen Lsg. *Chinoxalin-o-aminocarbonsäure* (II.), hellgelbe Nädelchen,





F. 210° unter Zers., ausfällen. Demnach bietet die HOFMANN'sche Reaktion mit Natriumhypobromit ein Mittel, um die bisher unbekannten Aminoderivate des Chinoxalins, welche die Aminogruppe im stickstoffhaltigen Kern enthalten, darzustellen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1655—57. 29/7. [8/7.] Genf. Univ.-Lab.) FROMM.

H. W. Salomonson, *Über die Reaktion der Alkaloidsalze mit verschiedenen Indikatoren.* Betreffs der Auffassung der Alkaloidsalze als saure, neutrale oder basische Salze herrscht in der Litteratur noch einige Verwirrung. So werden z. B. beim Chinin die Verb. desselben mit 2 Mol. HCl teils als neutrales, teils als saures Salz, die Verb. mit 1 Mol. HCl als neutrales oder basisches Salz aufgefafst. Zur Erkennung der wahren Natur dieser Salze ist es erforderlich, sich eines passenden Indikators zu bedienen. Derselbe mufs genügend stark saure Eigenschaften besitzen, sonst dissociiert seine Verb. mit Chinin in wss. Lsg., und es ist keine Rk. wahrnehmbar. Chinin reagiert nicht auf Phenolphtaleïn, wohl aber auf Methylorange. Ist Chinin eine einsäurige Base, so kann die Verb. $C_{20}H_{24}N_2O_2H—Cl$ nur neutral oder sauer, nicht aber basisch reagieren, ist es dagegen zweisäurig, so sollte die Verb. $C_{20}H_{24}N_2O_2<\begin{matrix}H—Cl\\H—OH\end{matrix}$ auch basisch reagieren. Chininmonochlorid reagiert nun mit Phenolphtaleïn sauer, mit Lackmus u. Methylorange noch deutlich basisch. Das Dichlorid reagiert mit Lackmus sauer, mit Methylorange neutral. Chinin ist also ohne Zweifel eine zweisäurige Base. PLUGGE bestimmt bekanntlich den Chiningehalt in sauren Lsgg. durch Titration mit Natronlauge bei Ggw. einmal von Phenolphtaleïn, das andere Mal von Lackmus, die Differenz ist gleich der an das Alkaloid als sogen. neutrales Salz gebundenen S. Ersetzt man das Lackmus durch Methylorange, so ist die Rk. noch deutlicher, nur findet man, da hier das Dichlorid neutral reagiert, doppelt soviel gebundene S. (Forts. folgt.) (Nederl. Tijdschr. Pharm. **7**. 195—203. Juli.) MUHLERT.

Wyndham R. Dunstan und **Francis H. Carr**, *Beiträge zu unserer Kenntnis der Akonitalkaloide. Teil XII. Die Konstitution des Pseudakonitins. Vorläufige Mitteilung.* ALDER WRIGHT hat (1878) das sehr giftige Alkaloid des Akonits von Nepal (Aconitum ferox) Pseudakonitin genannt und dasselbe als krystallinische Base der Formel $C_{36}H_{49}NO_{12}$, F. 104—105°, beschrieben. Bei der Hydrolyse liefert es nach WRIGHT und LUFF *Pseudakonin* und ein Molekül *Dimethylprotokatechusäure* (Veratrinsäure):

$$C_{36}H_{49}NO_{12} + H_2O = C_{27}H_{41}NO_9 + C_9H_{10}O_4.$$

Die Vff. haben Pseudakonitin aus den Wurzeln von Aconitum ferox extrahiert. Die gut gereinigte krystallinische Base schm. bei 201°, also fast 100° höher, als nach der Angabe von WRIGHT und LUFF; der F. ändert sich nicht bei fraktionierter Krystallisation. Bei Erhitzung des Pseudakonitins etwas über seinen F. verliert es ein Mol. Essigs. und giebt eine neue Base, das *Pyropseudakonitin*. Dieses Alkaloid

spaltet bei der Hydrolyse ein Mol. Dimethylprotokatechusäure ab und geht in *Pyropseudakonin* über. Bei vollständiger Hydrolyse durch Alkali spaltet Pseudakonitin aufser der von WRIGHT und LUFF beobachteten Dimethylprotokatechusäure ein Mol. Essigs. ab. Erhitzt man Pseudakonitinsulfat in einem geschlossenen Rohr mit W., so erleidet es, wie das Akonitin, eine partielle Hydrolyse, indem nur die Acetylgruppe abgespalten wird. Es entsteht hierbei ein neues Alkaloid, welches dem in ähnlicher Weise aus Akonitin entstandenen Benzakonin entspricht. Dieses als *Veratrylpseudakonin* bezeichnete Alkaloid ist eine krystallinische Base vom F. 181°, welche bei der Hydrolyse in Pseudakonin und Veratrins. gespalten wird. Pseudakonitin ist also dem Akonitin sehr ähnlich, da beide Alkaloide eine Acetylgruppe enthalten. Im Pseudakonitin ist die Benzoylgruppe des Akonitins durch die Veratrylgruppe ersetzt; letzteres ist ein *Acetylbenzakonin*, ersteres ein *Acetylveratrylpseudakonin*. Pseudakonin scheint vom Akonin wesentlich verschieden zu sein. Es ist nicht anzunehmen, dafs WRIGHT's Pseudakonitin von dem von den Vff. untersuchten Alkaloid verschieden ist. (Chem. News **72**. 59. 2/8.; London Chem. Soc. [20/6.*].)
BODLÄNDER.

C. Paal u. **W. Schilling**, *Über die Einwirkung alkoholischer Natronlauge auf Gelatine und Eieralbumin.* Die auffallenden Eigenschaften, welche FAHRION (S. 227) seiner „Proteïns." zuschreibt, veranlafsten die Vff., die Verss. FAHRION's zu wiederholen. Vff. haben alkoh. NaOH auf Gelatine und Eieralbumin unter verschiedenen Bedingungen einwirken lassen. Aus diesen Verss. folgern Vff., dafs Proteïnstoffe durch alkoh. NaOH in Peptone übergeführt werden, und dafs FAHRION's *Proteïnsäure* salzsaures Pepton ist. Jedem Proteïnkörper entspricht ein besonderes Peptonsalz. Auch die Metallsalze der „Proteïnsäure" existieren nicht. Dieselben sind ein Gemisch der Chloride des Mg, bezw. Ca oder Ba mit Peptonchlorhydrat, Pepton u. Peptonmetallsalz. (Chem.-Ztg. **19**. 1487—88. 17/8. Univ.-Lab. Erlangen.) HESSE.

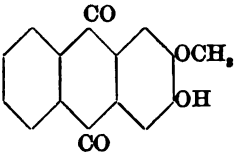
Physiologische Chemie.

Edward H. Rennie, *Über einen Farbstoff von Lomatia ilicifolia und Lomatia longifolia.* Aus den Samen zweier Arten von Lomatia aus der Familie der Proteaceen wurde durch h. W. derselbe Farbstoff extrahiert. Derselbe wird als ein *Hydroxylapachol* betrachtet. Sein Bariumderivat ähnelt sehr dem Bariumderivat des von HOOKER beschriebenen Hydroxyhydrolapachols. Bei Behandlung mit Schwefelsäure wird es unter bestimmten Bedingungen in *Hydroxy-β-lapachon* verwandelt. Auch andere Derivate, sowie ein isomeres Hydroxylapachol werden beschrieben. (Chem. News **72**. 57. 2/8.; London Chem. Soc. [20/6.*].) BODLÄNDER.

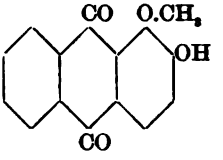
A. G. Perkin und **J. J. Hummel**, *Die Farbstoffe und anderen Bestandteile der Chaywurzel. Teil II.* (Vgl. **93**. II. 1063.) Die Vff. haben früher gezeigt, dafs die Wurzel der Rubiacee Oldenlandia umbellata Rubichlorsäure, zwei Wachsarten, Rohrzucker, Ruberythrinsäure, Alizarin, zwei Dimethyläther des Anthragallols, einen Alizarinmonomethyläther und m-Hydroxyanthrachinon enthält. Bei Unters. sehr grofser Mengen der Wurzel wurden aufserdem noch zwei neue Substanzen isoliert. Eine Substanz $C_{15}H_{10}O_4$ wurde in orangefarbenen Nadeln vom F. 232° isoliert. Sie ging bei Erhitzung mit HCl auf 180° in Hystazarin über u. enthält eine Methoxylgruppe; die Substanz ist deshalb ein Hystrazarinmonomethyläther, Formel I. Ein zweiter Bestandteil, $C_{16}H_{12}O_5$, bildet orangerote Nadeln vom F. 211—212°; seine Acetylverb. schm. bei 160°. Die Verb. enthält zwei Methoxylgruppen und wird durch Einw. von HCl bei 180° in Anthragallol verwandelt. Der Körper ist demnach ein Anthragalloldimethyläther, und es ergiebt sich, dafs die Chaywurzel alle drei Dimethyläther

des Anthragallols enthält. Der von SCHUNCK und MARCHLEWSKI (**94**. I. 555) dargestellte β-Monomethyläther des Alizarins ist mit dem in der Chaywurzel gefundenen nicht identisch. Letzterer muſs demnach die Formel II. der α-Verbindung haben.

I.



III.



Die Leichtigkeit, mit der durch Kochen mit verdünnten Alkalien Alizarin abgespalten wird, erklärt es, daſs er aus diesem noch nicht gewonnen wurde. (Chem. News **72**. 57—58. 2/8.; London Chem. Soc. [20/6.*].) BODLÄNDER.

Johannes Tirmann, *Über die Aufnahme des Eisens in den Organismus* (Forts. von S. 497). Nach den mit *Hämol* angestellten Verss. wurde hier ebenso wie beim Hämogallol eine vermehrte Harneisenausscheidung konstatiert; gleichzeitig erhöhte sich die Gallenfarbstoff-, resp. die Gallenabsonderung. Beide Präparate wirken unschädlich und können in den schwersten Fällen von Blutarmut erfolgreich angewandt werden. — KOBERT hat auſserdem noch Verbb. des Blutfarbstoffes mit Fe, Cu, Hg, J u. Br dargestellt. *Eisenhämol* = *Eisenparhämoglobin*, scharf getrocknet, entsteht durch Einw. von Fe in oxydischer Form auf Hämoglobin, ist ein mildes, in W. unl. Fe-Eiweiſspräparat, welches die Vorteile des Ferratins mit denen des Hämols verbindet. — *Kupferhämol* = Kupferparhämoglobin, scharf getrocknet, wird wie das Zinkhämol dargestellt u. ist bei Lupuskranken schon erfolgreich angewandt worden. *Jodquecksilberhämol* ist das erste Präparat, welches J und Hg zusammen mit Fe enthält, und ist nach RILLE ein wirksames Antisyphiliticum, soweit es sich um innere Medikation handelt; es hat den Vorteil vor anderen Hg-Präparaten, daſs es frei von unangenehmen Nebenwirkungen ist, und dürfte besonders in Syphilisfällen, welche mit herabgekommenen Ernährungszuständen oder Skrophulose kombiniert sind, Anwendung finden. Schlieſslich ist noch das *Bromhämol* zu erwähnen, über welches aus der Nervenanstalt von v. HOLST in Riga günstige Berichte vorliegen. — Bezüglich des Wertes der verschiedenen Fe-Präparate kann man im allgemeinen annehmen, daſs ein Präparat um so eher in der Weise der Nahrungsmittel resorbiert wird, je günstiger in ihm das Verhältnis von eiweiſsartiger Substanz zum fest damit verbundenen Fe ist. (Schluſs folgt.) (Pharm. Z. f. Ruſsland **34**. 465—70. 23/7. Dorpat. Pharmakol. Inst.) v. SODEN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Pannwitz, *Ein neuer, bakteriendichter, automatischer Verschluſs für Sterilisierungszwecke.* Dieses Verschluſssystem (Deutsches Reichspatent Nr. 75289) dürfte für die Haltbarkeit pharm. Präparate, wie Aufgüsse, Säfte etc., von Nutzen sein. Dasselbe besteht aus einer elastischen, seitlich mit offener feiner Bohrung versehenen Verschluſskappe, welche über den breiten, stark gewölbten Schluſsrand der Gefäſsöffnung greift. Unter der Kappe lagert auf einem Vorsprung im Gefäſshals eine abschlieſsende Glasplatte. Beim Einstellen des gefüllten Gefäſses in sd. W. wird die Glasplatte mit der Kappe in die Höhe gehoben, indem die Druckunterschiede sich ausgleichen. Beim Abkühlen des Gefäſsinhaltes legen sich dann infolge des ver-

minderten Innendruckes Kappe und Glasplatte fest an, wodurch ein luftdichter Verschluſs hergestellt wird. Bezugsquellen: ERNST WITTER, Unterneubrunnen (Thür.), BÖHRINGER u. Co., Zuffenhausen (Stuttgart). (Pharm. Ztg. **40**. 487. 27/7.) v. SODEN.

Alfred Jörgensen, *Über den Ursprung der Alkoholhefen.* Die vorliegende Arbeit bildet einen ausführlichen Bericht über die von JUHLER auf Veranlassung des Vfs. angestellten Unterss. über die Umbildung eines Aspergillus in einen Saccharomyceten, welche vom Vf. fortgesetzt worden sind. Über beide Arbeiten ist bereits (**95**. I. 696. 1006) berichtet worden (vergl. auch HANSEN [**95**. I. 696]). Den Ausführungen sind viele Abbildungen beigegeben. (Ber. d. gärungsphysiol. Labor. Kopenhagen. 1895. Verlag des Labor.) PROSKAUER.

A. Dieudonné, *Beiträge zur Nitritbildung der Bakterien.* Zum Nachweis des gebildeten Nitrits benutzte Vf. das Gemisch von Sulfanils. und Naphtylamin. Die prachtvollste Nitritrk. gaben Cholerabacillen, und zwar schon oft nach vierstündiger Kulturdauer; weniger intensiv trat die Rk. beim Vibrio METSCHNIKOFF, GREVEN u. DUNBAR ein, völlig negativ verlief sie beim Vibrio FINKLER-PRIOR. Vf. schlieſst daraus, daſs man die Fähigkeit der Nitritbildung nicht zur Unterscheidung der Choleravibrionen von anderen ähnlichen Vibrionen benutzen kann, was schon längst bekannt ist. Bacter. coli ergab bei 37° gezüchtet nach 4 Sdn. eine sehr deutliche, nach 17, 24 u. 48 Sdn. keine Rotfärbung mit dem Reagens; dagegen hatte sich in den letzteren Zeiten Ammoniak gebildet. Der Typhusbacillus gab erst nach 17 Stdn., sowie nach mehreren Tagen eine Rk. mit Sulfanils. u. Naphtylamin; eine Red. zu NH_3 brachte er nicht zustande. Die Nitritbildner vermochten der Peptonlsg. zugesetztes Kaliumnitrat zu reduzieren und gaben besonders gute Rkk. bei einem Gehalt von 0,0001% Kalisalpeter in der 1%igen alk. Peptonlsg. Während in einer solchen Lsg. das Bact. coli schon nach 3 Stdn. kräftige Rotfärbung lieferte, erschien in der mit Typhus geimpften Lsg. erst am 17. Tage, an dem das Bact. coli das Nitrit bereits weiter reduziert hatte. Das Reduktionsvermögen des ersteren ist also weit energischer, als das der Typhusbacillen. Cholera- und Colibakterien zusammen gezüchtet ergaben eine Kultur, in der die Nitrit- und Nitrosoindolrk. nach 5 Stdn. auftraten, während nach 17 Stdn. das Bact. coli das gebildete Nitrit schon wieder zu NH_3 weiter reduziert hatte, während dies Typhusbacillen nicht im stande waren. Vf. will diesen Unterschied in der Nitritbildung von Bact. coli u. Typhusbacillen, in einer 1%igen WITTE'schen Peptonlsg. mit 0,0001% KNO_3-Zusatz nach 5 Stdn. Wachstum beider Arten, zur Diagnose beider verwerten. (Arbb. Kais. Ges.-A. **11**. 508—13.) PROSK.

Semmer, *Über die Morphologie des Tuberkel- und Rotzbacillus u. den Ursprung der pathogenen Schizomyceten.* Vf. fand in alten Tuberkelbacillenkulturen auf Kartoffeln, die bei bedeutenden Temperaturschwankungen im Thermostaten (25—35° C.) gewachsen waren, dichotomisch verzweigte, lange, verfilzte Fäden, deren Dicke bedeutender war, als die der gewöhnlichen Tuberkelbacillen, und die Dicke der Milzbrandbacillen im Blute erreichte. In den Fäden fanden sich Körperchen, die sich teils dunkler färbten, teils ungefärbt blieben. Ähnliche Beobachtungen hat schon COPPEN JONES gemacht. Diese Fadenform soll eine Entwickelungsstufe des Tuberkelbacillus sein, wenn derselbe bei niederen Temperaturen saprophytisch gezüchtet wird, während die im menschlichen und tierischen Organismus vorkommenden kurzen, kleinen Stäbchen nur den veränderten Verhältnissen angepaſste Zwischenstufen dieses Pilzes bilden, wie es auch vom Milzbrandbacillus bekannt ist. — Ähnlich pleomorph verhält sich der Rotzbacillus, der unter bestimmten Verhältnissen auch zu langen Fäden auswächst, mit blasigen und kolbigen Anschwellungen, mit ungefärbten, hellglänzenden, verschieden gestalteten und verschieden groſsen, vakuolenähnlichen Körperchen, die wahrscheinlich aus schleimiger oder kolloider Substanz bestehen u. mit Bildung von Dauerformen im Zusammenhang stehen mögen. Die langen Fäden sind

für Tiere stark virulent; in den Organen findet man sie als Stäbchen wieder. Vf. meint, daſs alle pathogenen Mikroorganismen ursprünglich Saprophyten sind u. nur in Zwischen- und Übergangsstufen im menschlichen, bezw. tierischen Organismus auftreten. (D. Z. f. Tiermed. u. vergl. Pathol. **21**. 212—16; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **18**. [I. Abtlg.] 68—69.) PROSKAUER.

Rullmann, *Chemisch-bakteriologische Untersuchungen von Zwischendeckenfüllungen mit besonderer Berücksichtigung der Cladothrix odorifera.* Vf. hat von zwei Gebäuden, in denen eine Typhushausepidemie herrschte, sieben verschiedene Fehlbodenproben untersucht und fand, daſs in den Fehlböden, in welchen Schimmelpilze in überwiegender Mehrzahl vorhanden sind, keine oder nur geringe Bildung von Nitrat statthat. Die letztere kann beginnen und längere Zeit bestehen, ohne daſs durch Reduktion Nitrite erzeugt werden. Die vom Vf. isolierte Cladothrixart vermag kräftige Nitrifikation herbeizuführen. Auch in der Luft sind nitrifizierende Bakterien aufgefunden worden. In den Fehlböden, die nur wenige Schimmelpilze, aber Bakterienarten in der Mehrzahl haben, wird die Oxydation der organischen Stoffe nicht zu Ende geführt, und man findet Nitrate und Nitrite neben Ammoniak. In diesem Falle beginnt in den verdünnteren Lsgg. der organischen Stoffe zuerst die Nitritbildung, konzentriertere Lsgg. beanspruchen für die Umbildung sehr lange Zeit.

Typhusbacillen konnte Vf. (aus leicht erklärlichen Gründen!) in den Fehlböden nicht nachweisen; in fünf Proben fand sich neben dem Bacillus des malignen Ödems eine Anzahl von Schimmelpilzen. Den erdig-moderigen Geruch, der sich mit der Zeit immer intensiver entwickelte, brachten haarbüschelförmige Kolonien hervor. Die diese Kolonien bildenden Mikroben gehören zur Cladothrixgattung, welche bisher häufig im W., noch nie aber im Boden aufgefunden wurde. Die Cladothrixart ist nicht identisch mit Clad. dichotoma; Vf. nennt sie wegen Erzeugung des Erdgeruches Clad. odorifera. Die chemischen Eigenschaften des Riechstoffes führen Vf. zu der Annahme, daſs es sich um Ammonium-, bezw. Aminverbb. handele. In anderen Bodenproben, Fehlböden und W. verschiedener Herkunft, welche auf die Ggw. von Cladothrix odorifera untersucht wurden, konnte diese nicht aufgefunden werden. (Diss. München 1895; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **17**. [I. Abtlg.] 884—85.) PROSK.

Theobald Smith, *Über die Bedeutung des Zuckers in Kulturmedien für Bakterien.* Vf. arbeitete mit Bacterium coli, Staphylokokken, Hogcholerabacillen, Bac. enteritiditis, Bac. typhus murium, einer Formvarietät von Bac. lactis aërogenes, und mit anaëroben Bacillen. In der gewöhnlichen Bouillon wird Säuerung u. Gasbildung nur bei Ggw. von Zucker bemerkt. Dextrose ist der am allgemeinsten angegriffene; der Muskelzucker ist wahrscheinlich mit ihm identisch. Säurebildung geht mit der Zuckerspaltung einher, Alkalibildung in Ggw. von O_2 bei Vermehrung der Bakterien selbst. Erstere ist allen geprüften fakultativ und obligat anaëroben Bakterien gemeinschaftlich. Fakultative Anaërobiose wird durch den Zucker ermöglicht; Rauschbrand- und Tetanusbacillen wuchsen z. B. im Gärungskölbchen nur, wenn Zucker vorhanden war, in Reagensgläsern, die dieselbe Zuckerbouillon enthielten, wurde Vermehrung niemals beobachtet. — Die geprüften Gasbildner produzierten neben CO_2 ein explodierbares Gas, das Vf. als H_2 ansieht oder wenigstens seinen Berechnungen zu Grunde legt. Die Säurebildung u. Gasbildung sind wertvolle diagnostische Merkmale, wenn wenigstens Dextrose, Saccharose oder Laktose zugegen sind (unter Ausschlieſsung des Fleischzuckers); hierbei ist auch die Gesamtgasmenge sowie die Menge CO_2 von Wichtigkeit.

Für die Differenzierung der Arten und Spielarten ist es von Wert, die totale Säurebildung in 1% Zuckerbouillon titrimetrisch zu bestimmen, sowie auch die tötende Kraft der produzierten Säuremenge auf die Bakterien selbst. Vf. will die Einteilung der Bakterien in Alkali- und Säurebildner aufgegeben und die Be-

dingungen der Säureproduktion genauer erforscht wissen; er mißt der Ggw. von gärfähigen Kohlehydraten im Verdauungskanale und in der Körperflüssigkeit für die Ansiedelung und Vermehrung von pathogenen Bakterien große Bedeutung zu. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **18.** [I. Abtlg.] 1—19. 13/7. [7/7.] Boston. Bussey Inst. of Harvard College.) PROSKAUER.

A. Lieven, *Untersuchungen über das Tetrajodphenolphtaleïn (Nosophen) u. sein Natronsalz (Antinosin).* Verss. mit dem Nosophen ergaben zunächst die Ungiftigkeit der Verb. (vgl. auch S. 453) und zugleich die für die Wundheilung wichtige Eigenschaft, das Reduktionsvermögen des Staphylococcus aur. aufzuheben. $^1/_4$% Nosophenzusatz zur Gelatine wirkte entwickelungshemmend auf Milzbrandbacillen und Staphyloc. aur., wogegen der Pyocyaneus noch sehr gut wuchs. Ähnlich wirkte ein dünnes Überstreuen der angelegten Agarkulturen. Eiternde Wunden, die mit Nosophen bestreut waren, zeigten beim Verbandwechsel eine dunkle, ins Blaugraue gehende Farbe des Sekretes, welche wahrscheinlich durch das Auflösen des Nosophens im Alkalisalz des letzteren hervorgerufen war. — Vom Antinosin wirkte schon ein Zusatz von 0,2% zum Blutserum wachstumshemmend auf Milzbrand, Staphyloc. pyog., Diphtheriebacillen. Zwei Minuten langes Überschichten des Impfstriches einer Agarkultur mit einer 2%igen Antinosinlsg. verhinderte die Entw. von sporenhaltigem Milzbrandmaterial und anderen Bakterien. Vf. erklärt die Präparate als ebenbürtig den sämtlichen bisher bekannten, zur Wundbehandlung empfohlenen Mitteln. (Münch. med. Wchschr. **1895.** Nr. 22; Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **18.** [I. Abtlg.] 90—91.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

K. B. Lehmann, *Hygienische Studien über Kupfer. I. Die Bestimmung kleiner Kupfermengen in organischen Substanzen.* Die Zerstörung der organischen Substanzen nach FRESENIUS u. BABO mittels Chlorgas hat Vf. wegen ihrer Langwierigkeit und der Möglichkeit, durch den reichlichen Gebrauch von Reagenzien Kupferspuren in die Analyse einzuführen, nicht benutzt. Die Mineralisierung in einer Porzellanschale auf einem Asbestteller stehend unter Zusatz von kleinen Mengen Schwefels. giebt gute Resultate; die schwammige Kohle kann nach dem Glühen portionsweise in eine schm. Mischung von Na_2CO_3 und KNO_3 eingetragen werden. Bei der Unters. von Harn wurden 500 ccm auf 100 eingeengt unter Zusatz von (ca. 50 ccm) Cu-freier Salpeters., worauf unter erneutem Salpetersäurezusatz zur Trockne gedampft und schließlich geglüht wird. — Die Abscheidung des Cu aus der Asche geschah durch Alkalisieren der salpetersauren Lsg. mit NH_3, Ansäuern mit Salzs. und Einleiten von H_2S (1 Stde. lang); nach einhalbtägigem Stehen geschah die Behandlung mit H_2S von neuem, erst hierauf wurde filtriert. Die elektrolytische Cu-Abscheidung wandte Vf. nur in einzelnen Fällen an. Das Schwefelkupfer wurde geglüht, in verd. h. HNO_3 oder HCl gel., häufig auch die H_2S-Fällung wiederholt, dann mit NH_3 im Überschuß versetzt. Die Bestimmung als CuO durch Natronlauge in der Siedehitze giebt zu hohe Werte und wurde nur bei Cu-Mengen über 6 mg verwendet. Meist wurde das Cu kolorimetrisch in ammoniakal. Lsg. bestimmt, wenn es sich um Mengen von 1—0,2 mg Cu handelte, bei Kupfermengen von 0,2 bis 0,02 mg dagegen in essigsaurer Lsg. mittels Kaliumferrocyanid. Hierzu wurde die salzsaure oder salpetersaure Lsg. bis ca. 15 ccm eingedampft, eventuell abfiltriert, mit NH_3 versetzt, in ein Reagensglas mittlerer Weite gegossen u. auf 20 ccm aufgefüllt. Damit wurde die Färbungsintensität von Kupferlsgg. verglichen, die bestimmte Cu-Mengen enthielten. Angewandt wurde eine Lsg., die in 1 ccm 0,1 mg Cu enthielt; die Vergleichslsgg. versetzt man mit 10%iger Ammoniumnitrat-, bezw. -chloridlsg.

u. ebenfalls mit 1 ccm NH_3. Um einen rein blauen Farbenton zu erzielen, muſs man den Ammoniaküberschuſs, d. h. obige Verhältnisse wählen. Die Ferrocyankaliumprobe wurde in analoger Weise ausgeführt, wobei die Ggw. von viel Ammoniumsalzen auszuschlieſsen ist. — Ferner liefert auch die Titrierung mit Jodkalium nach DE HAËN sehr gute Resultate, besonders bei Cu-Mengen von 1,5 mg aufwärts. Vf. giebt für die Genauigkeit der Methode Belege an. (Arch. Hyg. **24**. 1—17. Hyg. Inst. Würzburg.) PROSKAUER.

K. B. Lehmann, *Hygienische Studien über Kupfer. II. Der Kupfergehalt der menschlichen Nahrungsmittel*, unter Mitwirkung von MOCK, KANT und LANG. Vf. unterscheidet hierbei 1. aktiv aufgenommenes Kupfer, d. i. durch Absorption im lebenden Zustand, u. zwar a. natürlichen Kupfergehalt unter normalen und b. unter abnormen Verhältnissen, bei denen letzteren den Organismen absichtlich Kupfer zugeführt ist, — und 2. passiv aufgenommenes Kupfer, d. h. Kupfergehalt durch absichtliche oder unabsichtliche Kupferzufuhr zu dem toten Nahrungsmittel.

Bezüglich des „aktiv aufgenommenen Kupfers" führt Vf. die Litteratur über aufgefundene Kupfermengen im Getreide, Brot, Gemüse, Obst, Kakao u. dgl. an und fügt diesen seine eigenen Zahlen bei. Die Zusammenstellungen zeigen u. a., daſs im Getreide (ohne Kupferzufuhr) bis 14 mg Cu pro Kilogramm bestimmt wurden, in Backwaren (Brot) bis 8 mg, Gemüse und Obst bis 9 mg, im Kakao bis 40 mg, in Schokolade bis 125 mg pro 1 kg. Den hohen Befund an Cu in ungarischen Vegetabilien, über den VEDRÖDI (**94**. I. 432) berichtete, kann Vf. nicht bestätigen; in Paprika fand Vf. 25—50 mg Cu pro Kilogramm.

Es folgt der Kupfergehalt der Tiere unter normalen Verhältnissen. In Austern wurden pro 1 kg Austernfleisch 16—60 mg Cu bestimmt, im Hering 2,5 mg, Büchsenhummer 8,8 mg, Badeschwamm 35,7 mg, (Fucus crispus 6,0 mg), Helix nemoralis im Schneckenleib 21 mg, im Gehäuse 4 mg (ebenfalls pro 1 kg). In der menschlichen Niere fand Vf. (pro 1 kg) beim Mann 1,2 und 2, beim Kind 2 mg Cu, in der Leber zwischen 2,5—5 mg; im Rinderblut 0,6 u. 0,75 mg, im Schweineblut 0,75 mg, in der Kuhmilch 0,25 mg, in der Rinderniere 4,0 mg, in der Kameelniere 3,8 mg, in der Kalbsleber 48 mg, in der Rinderleber 22—51 mg, Hammelleber 18 mg, Leber eines Hammelfötus 7,5 mg, Kaninchenleber 2,8—12 mg, in der Rindergalle 0,2—3,4 mg. — Bei fleischfressenden Säugetieren wurden pro 1 kg, folgende Cu-Mengen festgestellt: Hundeniere 5,4 mg, Katzenniere 5,0 mg, Hundeleber 10—11,2 mg, Katzenleber 6,9—12 mg. Insektenfressende Säugetiere: Fledermaus 14 mg, Igel 5,5—5,8 mg.

Bei Vögeln fand Vf.: Taube 1,05—2,8 mg, Taubenleber 3,5 mg, im Hühnereigelb Spuren — 2 mg, im Eiweiſs 0 mg Cu; Taubenblut enthielt 1,0 mg, Taubenfedern 7,6 und 10 mg Cu.

Im Kapitel über den Kupfergehalt durch zufälligen oder absichtlichen Kupferzusatz zu den toten Nahrungsmitteln („passiv aufgenommenes Kupfer") wird das Verhalten des Kupfers zu W. (natürlichem W., Salzwasser, künstlichem Mineralwasser) geschildert, ferner zu Bier, Wein, Essig, Branntwein, sauren Gemüsen, zu eingemachten Früchten und Fruchtsäften, zu Fetten, zu Käse, zur animalischen Nahrung, wie Bouillon. — Ein absichtlicher Kupferzusatz kommt vor bei der Grünfärbung von Gemüsekonserven, bei der Brotbereitung und seltener zur Färbung von Thee, Konditorwaren, Absinth, Roquefortkäse und dergl. Verfasser hat darüber zum Teil schon früher referiert (**91**. II. 721). Die Angaben sind zum gröſsten Teil aus der Litteratur zusammengestellt. (Arch. Hyg. **24**. 18—72. Hyg. Inst. Würzburg.) PROSKAUER.

K. B. Lehmann, *Hygienische Studien über Kupfer. III. Welche Kupfermengen können durch Nahrungsmittel dem Menschen unbemerkt zugeführt werden?* (Zum Teil unter Mitwirkung von KANT.) Vf. spricht zunächst über Geschmack und Farbe der

kupferhaltigen Nahrung und stützt sich dabei zum Teil auf eigene Unterss., zum Teil auf diejenigen anderer. So z. B. ergab sich, daſs in Eiweiſsverbindung, in Fleisch und Gemüse vorhandenes Kupfer nur in kleinen Mengen und starker Verd. genieſsbar ist. Noch leichter verrät sich das Kupfer in eiweiſsarmen u. eiweiſsfreien Nahrungsmitteln. Bei 64 mg Cu-Gehalt in kalkreichem Brunnenwasser macht sich bereits ein merklicher, adstringierender Geschmack geltend, der Nachgeschmack ist hier minimal; Bouillon ohne Zuthat schmeckt bei 58 mg Cu im Liter schwach adstringierend, besitzt aber schon eine deutlich grünliche Färbung; bei Wein liegt die Grenze der Genieſsbarkeit zwischen 50—100 mg im Liter, bei Branntwein erst bei 160 mg im Liter; hier verrät aber die Farbe die Ggw. von Cu. 30 mg Cu im Liter enthaltendes Bier kann monatelang getrunken werden, ohne Beschwerden zu erzeugen. Bei der Geschmacksfrage war es nicht gleichgültig, ob es sich um mit Kupferacetat versetzte Proben handelte, oder ob das Kupfer als solches aus Messing oder Kupferblech von den Fll. direkt aufgenommen war.

Unter Zugrundelegung der Kupfermengen, die in unseren Nahrungsmitteln gefunden zu werden pflegen, berechnet Vf., daſs wir durch die Nahrung täglich über 20 mg Cu zu uns nehmen. Beim Genuſs von Konserven, von Speisen aus Kupfergeschirren u. dgl. würde sich diese Menge sogar auf 304 mg pro Tag berechnen. Diese Menge kann der Mensch nicht aufnehmen denn nach den an sich angestellten Verss. könnte man nicht viel über 120 mg, allerhöchstens 200 mg Cu in der Nahrung genieſsen. In forensischer Beziehung ist dies von Wichtigkeit; mehr als 300 mg auf den Tag verteilt läſst sich auch wohl bei der raffiniertesten Bereitung der Speisen einem intelligenten Menschen, der an wohlschmeckende Kost gewöhnt ist, nicht durch die Speisen beibringen. (Arch. Hyg. **24**. 72—83. Hyg. Inst. Würzburg.) Prosk.

Eugen Welte, *Studien über Mehl und Brot.* VIII. *Über das Verschimmeln des Brotes* (**93**. I. 1020; **94**. I. 89. 518. 785; II. 894. 895). Die Arbeit zerfällt in drei Abteilungen: 1. Biologische Studien über einige beim Verschimmeln des Brotes beteiligte Schimmelpilze. Hierzu gehören Pilze aus der Gattung Penicillium, Aspergillus und Mucor. Vf. studierte hauptsächlich das Verhalten des Penic. glaucum, Aspergillus nidulans und Mucor stolonifer. Das Penic. glaucum wuchs bei einem Wassergehalt von 33% nach 4 Tagen sehr gut, bei 28% W. nach 5 Tagen deutlich und bei 25 u. 15% W. nach 6 Tagen und länger nicht mehr. Aspergillus nidulans verhält sich dem Wassergehalte gegenüber ähnlich. Alle Verschimmelungen der Brote mit den untersuchten Pilzen beruhen auf einer Infektion von aufsen; die im Mehl und Sauerteig vorhandenen Schimmelpilze gehen beim Backen zu Grunde, vorausgesetzt, daſs dasselbe gleichmäſsig und in genügender Weise erfolgt.

2. Einfluſs des Verschimmelns auf die chemische Zusammensetzung des Brotes. Die mit Penic. glaucum und Asperg. nidulans verschimmelten Brote erfuhren in ihrem Stickstoffgehalte keine Veränderung; das Eiweiſsmolekül wird teilweise zu in W. l. Stickstoffverbb. gespalten, nach Hebebrand zu Amiden (**93**. I. 223). Peptone werden dabei nicht gebildet, ebenso ist NH_3, HNO_2 nicht nachgewiesen, während sich Nitrate beim Aspergillus nidulans gebildet hatten. Das Verschimmeln führt zu einer bedeutenden Zers. von Kohlehydraten unter Bildung von CO_2, wodurch eine erhebliche Gewichtsabnahme bedingt wird, die Bildung von A. ist nur beim Aspergillus nidulans nachgewiesen, aber nicht beim Penicillium. Verschimmeltes Brot ist ein minderwertiges Nahrungsmittel schon wegen der Veränderung seiner eigentlichen Nährstoffe: des Eiweiſses und der Kohlehydrate.

3. Über die Wirkung des Genusses von Schimmelkulturen auf Mensch und Tier. Die obigen drei Schimmelarten verursachten weder durch ihre Stoffwechselprodd., noch durch ihre Sporen vom Verdauungskanal aus toxische

Wirkung, machten aber wegen der widerlichen Geruchs- u. Geschmacksveränderung die Brote unappetitlich und schwer verdaulich. (Arch. Hyg. **24**. 84—108. Hyg. Inst. Würzburg.) PROSKAUER.

A. Stutzer, *Beschwerungs- und Konservierungsmittel des gerösteten Kaffees.* Zur Konservierung des Kaffees gab man anfänglich so viel Zucker während des Röstens hinzu, als nötig war, um die sich beim Rösten in den Kaffeebohnen bildenden Poren zu schliefsen, damit das Ausschwitzen von fetten Ölen u. deren Veränderung durch den O der Atmosphäre verhindert werde. Allmählich sind die Zuckermengen so gesteigert, dafs dadurch eine Beschwerung des Kaffees herbeigeführt wird. Gleichzeitig wird es unmöglich, unter dem schwarzen Überzug gute u. schlechte Ware zu unterscheiden. Vf. empfiehlt als Konservierungsmittel das von dem Verband deutscher Kaffeeimporteure und Röstereibesitzer eingeführte Extrakt, das aus dem grünen, frischen Fruchtfleisch der Kaffeefrucht hergestellt wird. Dieses Mittel wirkt schon in kleinen Mengen hinreichend konservierend, ohne dafs das Aussehen der gerösteten Bohnen dadurch verändert wird. Es können sogar schlechtere Sorten dank der in dem Extrakt enthaltenen Kaffeegerbsäure (bekanntlich die Muttersubstanz der aromatischen Stoffe des gerösteten Kaffees) verbessert werden. (Z. angew. Ch. **1895**. 447 bis 449. 1/8.) HAEFCKE.

J. Dupont, *Untersuchung des Baumwollsamenöles in den amerikanischen Schweineschmalzsorten.*

	Oleorefraktometergrade	HÜBL'sche Jodzahl
Reines europäisches Schweineschmalz	—12,5	59
Amerikanisches Schweineschmalz:		
1. Vom Bauchfett (leaf lard)	—11,5	58
2. Vom Rücken (back lard)	— 5	64
3. Vom Bauch (belly lard)	— 7	62
4. Vom Kopf (head lard)	— 7	63
5. Vom Fufs (foot lard)	— 4	65
6. Von den Eingeweiden (gut lard)	—11	60
7. Ranziges Schweineschmalz	— 7	63
8. Ranziges Schweineschmalz	— 6,5	64
9. Beliebiges aus den Kesseln entnommenes Schweineschmalz	— 7	63
10. Specköl } durch Auspressen des Schweine-	— 1	80
11. Specköl } fettes gewonnen	0	82

Die Rk. mit alkoh. Silbernitrat gaben nur Nr. 7 und 8. Vf. hält die Prüfung mit dem Oleorefraktometer, die HÜBL'sche Jodzahl und die Rk. mit alkoh. Silbernitrat trotz ihrer Mängel für die zuverlässigsten Mittel zur Auffindung von Baumwollsamenöl. Die gefundenen Zahlen, nach denen unter Zugrundelegung der Konstanten einheimischen Schmalzes in fast allen untersuchten Sorten Baumwollsamenöl enthalten wäre, beweisen, dafs man europäisches Schweineschmalz nicht mit amerikanischem vergleichen darf. Die gefundenen Differenzen haben ihren Grund in der Rasse der Tiere, in der Verschiedenheit der Ernährung derselben und der Zubereitungsweise der Prodd. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 775—80. 5/8.) HAEFCKE.

Eduard Polenske, *Chemische Untersuchung von zwei Konservierungsmitteln für Fleisch und Fleischwaren. Dreifaches Konservierungssalz* von KARL STERN, Wien, bestand aus:

Na_2O	Cl	B_2O_3	W. u. Spuren von N_2O_5
15,5%	1,81%	40,4%	42,10%.

Hieraus berechnet sich die Zusammensetzung zu 80 Tln. kryst. Borax, 17 Tln. kryst. Borsäure und 3 Tln. Kochsalz.

Konservierungssalz aus der chemischen Fabrik von Dr. G. Langbein & Co., Leipzig-Sellerhausen; dasselbe enthielt:

Na_2O	SO_2	SO_3	CO_2	W.
23,36%	19,80%	5,00%	1,20%	51,00%

und besteht daher aus 80 Tln. kryst. Natriumsulfit und 20 Tln. Natriumsulfat und einem kleinen Prozentsatz Soda. (Arbb. Kais. Ges.-A. **11**. 508.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

E. Riegler, *Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch Silberoxyd und dessen Bestimmung, welche auf dieser Zersetzung beruht.* Im allgemeinen wird angenommen, dafs die Rk. zwischen Ag_2O und H_2O_2 nach der Gleichung:

$$Ag_2O + H_2O_2 = Ag_2 + H_2O + 2O$$

verläuft. Nach BERTHELOT findet aber folgende Rk. statt:

$$2H_2O + 4Ag_2O = 2H_2O + 2Ag_2 + 2Ag_2O + O_2.$$

Vf. hat zur Konstatierung der Richtigkeit der einen oder anderen Formel einige Verss. angestellt. Aus seinen Verss. folgt, dafs das in Freiheit gesetzte Vol. Sauerstoff beiden Formeln nicht entspricht, und dafs die stattfindende Rk. durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:

$$3H_2O_2 + 2Ag_2O = 3H_2O + Ag_4O + 2O_2.$$

Das entstehende Ag_4O zers. sich nach der Gleichung:

$$Ag_4O = Ag_2 + Ag_2O.$$

In einer Tabelle giebt Vf. seine Resultate an, welche er bei der Bestimmung von wss. Lsgg. des H_2O_2 mittels Ag_2O erhalten hat. Der Gehalt an H_2O_2 wurde durch Titrieren mit $KMnO_4$ vorher festgestellt. Zur Ausführung der Bestimmung benutzt Vf. ein Glasrohr, welches mit doppelt durchbohrtem Kautschukstopfen verschlossen ist. Durch die eine Durchbohrung geht ein Trichterrohr, mit Hahn versehen, durch die zweite ein Gasableitungsrohr. In das Glasrohr werden zunächst ein oder mehrere Kubikzentimeter Lsg. von H_2O_2 gegeben (je nach der Konzentration), dann 5 ccm einer 5%igen Lsg. von HNO_3. In den Trichter giebt man dann 2 ccm einer 10%igen Lsg. von NaOH, öffnet den Hahn u. sammelt den sich entwickelnden O in einem Mefsrohr. Das auf 0° und 760 mm Druck gebrachte Gas, multipliziert mit 0,002 28 giebt das in der Fl. enthaltene Gewicht H_2O_2 an. Die in der Tabelle angegeben gefundenen Zahlen stimmen mit den berechneten gut überein. (Buletinuel Societatie de sciente fizice. Bukarest **4**. 78—80. 13/8.) HESSE.

Leopoldo Giacomelli, *Qualitativer Nachweis des Schwefligsäureanhydrids neben Kohlensäureanhydrid und Schwefelsäure.* Das aus dem zu untersuchenden Salz oder dessen Lsg. durch eintropfende HCl entwickelte Gas wird in einer Lsg. von Kaliumchromat und schwefelsäurefreier KOH aufgefangen. Die alk. Lsg., welche das Gas aufgenommen hat, wird erwärmt. Aufbrausen beim Ansäuern dieser Lsg. deutet auf CO_2, in die stark salzs. Lsg. wird Chlorbarium eingetragen; ein entstehender weifser Nd. von Bariumsulfat deutet auf die Ggw. von SO_2 oder unterschwefliger S. in der

ursprünglichen Substanz. Eine Trübung bei der Ansäuerung der ursprüngl Substanz durch Schwefel deutet auf Hyposulfit. Im Destillationsrückstand man H_2SO_4. (L'Orosi **18**. 155. Mai.) Fr

P. Jannasch und **Ed. Rose**, *Metalltrennungen in einem mit Brom bela Kohlensäurestrome. Fünfte Mitteilung. 1. Trennung von Wismut und Kobalt.* hierfür dienenden Apparat stellt Fig. 45 dar. Aus einem KIPP'schen App geht Kohlensäurestrom durch die Trockenflasche *B*, passiert das Chlorcalciumrohr d sättigt sich in *C* mit Bromdämpfen, worauf er in *D* (schwefelsäuregetränkte G perlen) und *E* (Glaswolle) getrocknet wird. Von da gelangt der Strom durch bei *b* eingeschliffenes Einleitungsrohr in das Destilliergefäfs *F*, welches die sulfur Substanz (siehe unten) enthält. Das von *F* nach der Vorlage *G* gehende Ver dungsrohr ist bei *c* aufgeschliffen und besitzt eine kugelförmige Erweiterung, d

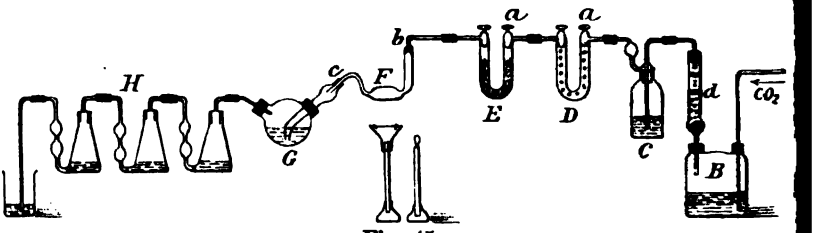


Fig. 45.

welche das Entwickelungsrohr, wie es Fig. 46 zeigt, hindurchgeht. Diese Vorrich hat den Zweck, ein Festsetzen von Wismutbromid in der Schliffstelle zu verme Die Vorlage *G* enthält 150 ccm verd. Salpeters. Die VOLHARD'schen Vorlage sind mit Salpeters., die letzte mit A. (zur Absorption des Broms) beschickt. Substanz. 0,3—0,5 g, wird zuerst im trockenen CO_2-Strom (ohne Brom) erwä wobei vorhandenes Krystallwasser, Ammonsalze etc. ausgetrieben werden. Sie dann mit 3—5 g Schwefel gemischt und im Schwefelwasserstoffstrome weiter er

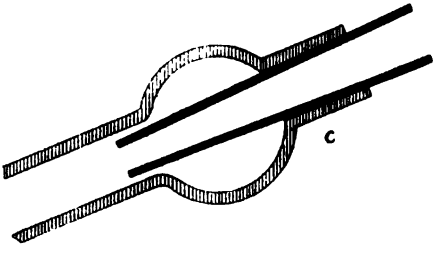


Fig. 46.

Diese Operation wird wiede und der übersch. Schwefel sublimiert, worauf man das mit den Sulfiden in den besc benen Apparat einschaltet einen langsamen Bromkoh säurestrom überleitet, wobei nach Verdrängung der Luft dem Flachbrenner erhitzt. sublimiert Bromschwefel u. W mutbromid über, welches sich gelbbrauner Beschlag ans Man läfst im CO_2-Strom (o Brom) erkalten u. wiederholt die Brombehandlung, ev. der Kobaltrückstand ist z gröfsten Teile in W., zum kleineren in rauchender Salpeters. l. Die Lsg. wird ve mit NaOH gefällt und das Co als Co_3O_4 gewogen. Die Wismutlösung in den Salpetersäurevorlagen wird eingedampft, der Rückstand in verd. HNO_3 gelöst, Schwefel abfiltriert und die Lsg. mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd gef (vgl. **94**. I. 230). Das gewogene Wismutoxyd ist auf SiO_2 zu prüfen.

2. Trennung von Wismut und Nickel. Dieselbe erfolgt in derselben Weise, diejenige von Wismut und Kobalt.

3. *Trennung des Zinns und Antimons von Blei und Kupfer.* Hierfür wurde der App. Fig. 47 benutzt. Das die Substanz aufnehmende Porzellanschiffchen *c* befindet sich in dem Rohr *d* aus Kaliglas, auf dessen stumpfwinklig abgebogenen verengten Teil *e* das Rohr *f* aufgeschliffen ist. Die Vorlage *h*, sowie die PÉLIGOT-Röhren *i* und *k* enthalten verd. Salpetersäure. Die der Bromierung vorausgehende Sulfurierung erfolgte hier stets unter Benutzung von jodhaltigem Schwefel.

a. *Trennung von Zinn und Blei.* Die Trennung erfolgt analog wie unter 1. angegeben, das rückständige Bleibromid kann direkt als solches gewogen werden. Zur Kontrolle dient die Bestimmung mit Wasserstoffsuperoxyd (vgl. **95**. I. 1042).

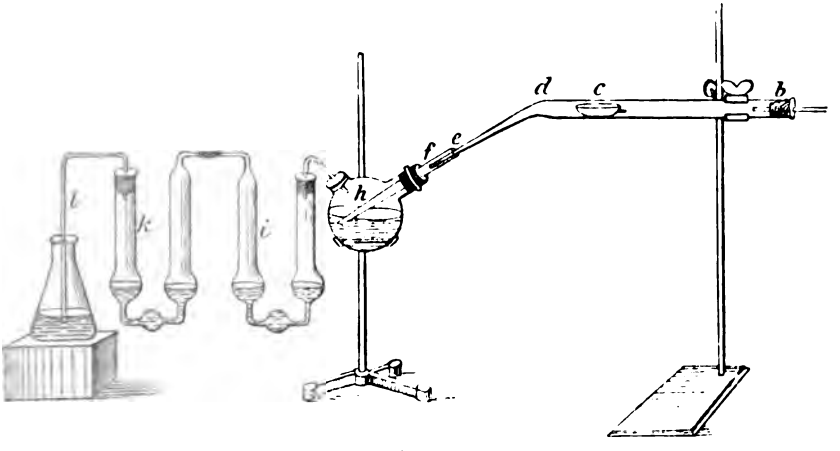


Fig. 47.

b. *Trennung von Zinn und Kupfer.* Das Zinn wird, wie auch bei a, durch Eindampfen der Vorlagenfl. als SnO_2 bestimmt; das Kupfer läfst sich nicht direkt wägen, da es neben Bromid auch Bromür enthält; der Rückstand wird vielmehr mit Salpetersäure mehrfach eingedampft und das nach dem Glühen bleibende CuO gewogen.

c. *Trennung von Antimon und Blei.* Bei der Sulfurierung mufs vorsichtig verfahren werden, da sich leicht geringe Mengen Antimonsulfid dabei verflüchtigen. Bei der Bromierung geht das Antimonbromid leicht als gelber Dampf über. Das Antimon wird durch Behandlung des von Schwefelsäure befreiten Rückstandes der Vorlagenfl. mit rauchender HNO_3 in Sb_2O_4 übergeführt. Zur Überführung von Sb_2S_3 in Sb_2O_4 empfehlen Vff., den getrockneten Nd. in einen Tiegel zu bringen, das am Filter Hängende in Schwefelammonium zu lösen, dann einzudampfen u. den Tiegel 6—12 Stunden über einer Schale mit rauchender HNO_3 stehen zu lassen, worauf man zum Schlufs nochmals mit der S. eindampfen soll. (Nach den Erfahrungen des Referenten ist die direkte Oxydation des in den Tiegel gespritzten und noch oben feuchten Sulfid-Nd. mit rauchender Salpeters. bei aufgelegtem Uhrglas ebenso genau und bedeutend schneller zu bewerkstelligen.)

d. *Trennung von Antimon und Kupfer.* Hierfür ist nicht zu stark zu erhitzen, da das Kupferbromid etwas flüchtiger ist als das Bleibromid.

Natürlich läfst sich auch Arsen auf diese Weise von Blei, Kupfer etc. trennen. (Z. Anorg. Ch. **9**. 194—204. 18/6. [6/4.] Heidelberg. Univ.-Lab.) MEYER.

L. de Koningh, *Verbesserung in Bleianalysen.* Verfasser hat seine früher beschriebene Bleianalyse in folgender Weise verbessert. Der in HNO_3 unlösliche, ge-

trocknete und gewogene Rückstand wird mit 3 Teilen Na_2CO_3 u. 3 Teilen Schwe geschmolzen, die M. (Nd. I.) ausgelaugt und mit schwefelammonhaltigem W. ma gewaschen (Lsg. I). Nd. I. wird getrocknet, mit HNO_3 befeuchtet u. geglüht, d mit HCl und H_2SO_4 ausgekocht, stark eingedampft und von $PbSO_4$ abfiltriert. D Filtrat enthält Eisen, Kupfer und bisweilen Wismut. Es wird mit der das mei Cu bereits enthaltenden Lsg. zusammen weiter verarbeitet. Lsg. I., enthaltend S Sb u. eventuell As, wird mit verd. H_2SO_4 gefällt, der Nd. ausgewaschen, getrockn mit CS_2 ausgezogen und mit starker Salzs. übergossen, wobei nur Sn u. Sb in L gehen. Man erwärmt, bis der H_2S völlig verschwunden, und fällt das Sb metalli mit Hilfe von Eisendraht. Das Zinn wird mit H_2S gefällt und SnO_2 gewogen. D unl. Schwefelarsen wird mit Ammoncarbonat gel., mit H_2SO_4 versetzt und mit H_2 Arsentrisulfid gefällt. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **7**. 213—15. Juli.) MUHLERT.

Technische Chemie.

Eduard Polenske, *Chemische Untersuchung einer Nordhäuser Kornwürze v Schiff und Sander in Nordhausen.* Das Präparat stellte eine rote Fl. von schwa saurer Rk. vor, die frei von flüchtigen freien SS. und Estern war. Der Farbst bestand aus einer Nitroverb., wahrscheinlich einem Mononitroderivat, und Sulfo deren Natur nicht ermittelt wurde. 1 l der Kornwürze enthielt (erste Sendung v März 1894, zweite Sendung vom Januar 1895):

	I.	II.
Spezifisches Gewicht	0,9573	0,954
Alkohol, Volumprozente	39,03	38,63
Fuselöl, Volumprozente	0,17	0,14
Eugenol (Nelkenöl), Gramme	0,13	0,15
Mineralstoffe, Gramme	0,24	0,252
SO_3, Gramme	0,05	0,065
SO_3 aus den Sulfosäuren, Gramme	0,11	0,108
Na_2O, Gramme	0,081	0,084
K_2O, Gramme	Spuren	0,014

Die Kornwürze soll nach Angabe der Fabrikanten aus einem reinen, mit Ge würzen abgezogenen und mit dem von Gebr. SANDER hergestellten „Zucker-Koule ersatz" gefärbten Getreidebranntwein bereitet sein; Nordhäuser Kornbranntwein wi aus 100 l 44%igem Kartoffelsprit und 4 l der Kornwürze dargestellt. (Arbb. Kai Ges.-A. **11**. 505—6.) PROSKAUER.

Eduard Polenske, *Chemische Untersuchung eines Farbstoffes, bezeichnet „Zucker-Kouleurersatz" von Gebr. Sander Nachf. in Mannheim.* Der Farbst stellt ein rotbraunes Pulver vor, in dem gelbe Partikel makroskopisch zu erkenne waren. Eine Nitroverb. enthielt dieser Farbstoff nicht, war also nicht identisch mi demjenigen, der zur Färbung der Nordhäuser Kornwürze gedient hatte (vergl. vorst Ref.). Abgesehen von NaCl (42%) war der Hauptbestandteil des Farbgemenges ei orangegelber Farbstoff, in Fuselöl, auch in A. l. Auf Filtrierpapier gestreut un angefeuchtet, erhielt man ein Farbenbild aus roten, blauen und grünen Streife Der Farbstoff bestand aus NaCl und den Natriumsalzen verschiedener Sulfosäuren; in demselben wurden gefunden:

Feuchtigkeit	Na_2O	Fe_2O_3	SO_3 aus Sulfosäuren	Chlor
5,06%	29,68%	0,84%	13,40%	25,5%

(Arbb. Kais. Ges.-A. **11**. 507.) PROSKAUER.

P. Mohr, *Über das Vorkommen von Pentosanen, resp. Pentosen im Biere.* Nach dem Verf. von TOLLENS und FLINT (**93**. II. 669) wurde gefunden in 3 Lagerbieren 0,31%; 0,33% und 0,35% Pentosen, in Culmbacher Bier 0,37%, in Pilsner Bier 0,31%, in Berliner Weifsbier 0,19%; vom Extrakt betrugen die Pentosen bei Lagerbier 4,81%, 5,13%, 4,90%, bei Culmbacher 4,79%, Pilsner 6,74%, Weifsbier 5,69%. (Wchschr. Brauerei **1895**. 769 u. 770. Tierchem. Inst. Univ. Breslau.) SCHMITZ-D.

B. A. van Ketel, *Enzyme in fetten Ölen.* Die fetten Öle enthalten durchweg stickstoffhaltige Substanzen in geringen Mengen, meist unter 0,01%. Vf. fand, dafs das Öl aus süfsen Mandelkernen, Aprikosenkernen und Samen verwandter Pflanzen Emulsin in geringer Menge aufgelöst enthielt. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **7**. 207 bis 213. Juli.) MUHLERT.

W. Herbig, *Beiträge zur Untersuchung des Wollfettes.* Vf. schliefst an seine Mitteilungen über den Verseifungsprozefs des Wollfettes (**94**. I. 1014) an. Er fand, dafs alle von ihm untersuchten Wollfette ganz bestimmte Grenzen des Verseifungsprozesses erkennen liefsen. 1. Dafs die Verseifung am Rückflufskühler mit $^1/_2$ N.-alkoh. Kali nach einstünd. Einwirkung in der Siedehitze beendet ist. — 2. Dafs die schwer verseifbaren Anteile des Wollfettes unter Druck mit doppeltnormalalkoh. Kali bei 105° zerlegt werden. Vf. prüfte zahlreiche Methoden zur Trennung der leicht verseifbaren Anteile der Fette von den schwer, resp. unverseifbaren Bestandteilen und versuchte schliefslich, durch Extraktion von trockenen Salzen, dargestellt aus verseiftem Wollfett, mit verschiedenen Fällungsmitteln zum Ziel zu gelangen. Als geeignetes Lösungsmittel erwies sich nach eingehender Prüfung einer Reihe anderer das relativ niedrig sd. Aceton (K. 56° C.), in dem Wollfett vollständig l., die Kalksalze aber vollständig unl. sind. Darauf beruht folgendes Verf.

I. Bestimmung des unverseifbaren Anteiles im Wollfett. 1—2,5 g Wollfett werden im Kölbchen von 150—250 ccm Inhalt mit 25 ccm $^1/_2$ N.-alkoh. Kali eine Stunde lang verseift, der Überschufs an KOH wird mit S. genau zurück gemessen und die Seifenlsg. mit h., neutralisiertem A. in ein Becherglas gespült. A. wird verjagt und die Lsg. mit 50 ccm W. zum Sd. erhitzt. Bleibt die Lsg. trübe, so giebt man vorsichtig A. zu, bis sie eben klar wird. Bei 70—75° C. wird die aus der Verseifungszahl zu berechnende Menge $CaCl_2$ als 50° warme Lsg. in dünnem Strahl und unter lebhaftem Rühren zu der Seifenlsg. gegeben. Man rührt gut, verd. mit der doppelten Menge W., dem einige Kubikzentimeter alkoh. Lauge zugesetzt sind, und läfst erkalten. Die Kalksalze setzen sich als gelblich-weifser, feinkörniger Nd. schnell ab. Gesamtfl. beträgt 250 ccm. Man dekantiert auf ein grofses Filter und wäscht den Nd. mit verd. k. A. (1 : 20), bis das Waschwasser mit $AgNO_3$ nur noch Opalisierung giebt. Der Nd. wird auf dem ausgebreiteten Filter im Vakuumexsikkator in 48 Stdn. getrocknet, mit dem zusammengefalteten Filter in eine Papierhülse gebracht und im SOXHLET'schen App. 6 Stdn. mit reinem, wasserfreiem, frisch dest. Aceton extrahiert. Nach sorgfältiger Entfernung des Acetons wird das Fett mit absolut reinem Ä. in eine gewogene Platinschale gespült, Ä. verdunstet u. das Fett eine Stunde bei 105° im Luftbade unter häufigem Umschwenken getrocknet u. nach dem Erkalten gewogen. Der Extrakt mufs ganz neutrale Rk. haben. Durch Veraschen stellte Vf. in allen Fällen die Abwesenheit von mineralischen Bestandteilen in dem gefundenen Unverseifbaren fest. Bedingung für das Gelingen der Methode sind: 1. die Vermeidung eines Überschusses beim Zugeben von A. zur Seifenlösung, um nicht nennenswerte Mengen der im Wollfett enthaltenen Alkohole zu lösen; 2. genaues Innehalten der Temperaturen; 3. absolute Reinheit des Acetons u. 4. gute, gereinigte Korke. (Schluſs folgt.) (DINGL. Pol. J. **297**. 135—41. 9/8.) HAEFCKE.

M. Andresen, *Ein neuer Diazotypprozefs.* Beruht darauf, dafs alle Diazoverbb sich im Lichte bei Ggw. von W. mehr oder weniger schnell zers. unter Eliminierung

des N und Bildung von Phenolen; diese vereinigen sich bei der Nachbehandlung mit unzers. Diazoverb. zu einer farbigen Azoverb. Sehr lichtempfindlich erwiesen sich besonders Tetrazoverbb. (aus Benzidin, Tolidin, Dianisidin, Diamidostilben). Für photographische Arbeiten am geeignetsten fand Vf. die Diazoverbb. der beiden Naphtylamine. Die hiermit sensibilisierten Papiere fordern 2—3 Minuten Belichtung in der Sonne und 8—12 Minuten im zerstreuten Tageslicht. Die Kopien werden durch Baden in einer 10—20%igen Lsg. von doppelt geschmolzenem Na-Acetat entwickelt. β-Naphtylamin giebt braunrote, die α-Verb. graubraune Bilder. Das Verf. ist der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, patentiert. (Phot. Arch. **1895**. 225—28.) SCHMITZ-DUMONT.

A. Ophoven, *Farbige Photographien auf Seide.* (D. R. P.) Reines Seidenzeug (beziehbar durch SCHULTZ, Berlin, Marienstrafse 29) wird schwimmen gelassen auf einem Bade aus 500 g W., 10 g NaCl, 10 g NH_4Cl, 15 g Ammoniak, nach 2 Min. getrocknet, 3 Min. auf einem Bade aus 500 g W. und 150 g $AgNO_3$ belassen und völlig getrocknet. Auf die so lichtempfindlich gemachte Seide kopiert man wie auf Albuminpapier, nur noch dunkler. Nach dem Auswaschen mit W. wird die Kopie getont mit 1½ l Wasser, 15 g doppelt geschmolzenem Na-Acetat, 1 g $AuCl_3$. Zum Kolorieren der Bilder werden harte Pastellstifte benutzt; fixiert werden die Farben durch Übergiefsen mit einer Lsg. von Gummi in Bzn. (Phot. Arch. **1895**. 228—30.) SCHMITZ-DUMONT.

Vallot, *Eine Modifikation des amerikanisches Ätzprozesses.* An Stelle von Fischleim wird eine in k. W. ll. Gelatine benutzt, welche dargestellt wird durch Lösen von 500 g Leim in 800 ccm W. und einstünd. Kochen im Glaskolben nach Zusatz von 125 ccm Ammoniak. Die erkaltete, auf einer Glasplatte ausgegossene Fl. läfst man eintrocknen und erhält die als *Metagelatine* bezeichnete Substanz durch Abschaben in feinen Flittern. Aus ihr bereitet man folgende Emaillelösungen: 1. Metagelatine 10 g, Ammoniumdichromat 3 g, W. 100 ccm gel. bei 35—40°; hält beim Einbrennen nur Temperaturen bis 334° C. aus. 2. Metagelatine 5 g, Albumin 50 ccm, Ammoniumdichromat 3 g, W. 50 ccm; hält noch höhere Temperaturen aus. (Phot. Arch. **1895**. 230.) SCHMITZ-DUMONT.

P. A. Mottu, *Farbig hintermalte Photographien.* Die Bildschicht wird auf eine transparente Unterlage (Glas, Celluloid etc.) aufgebracht, welche so vorbereitet ist, dafs man das Bild später von der Unterlage leicht abziehen kann, dann wird das Bild mit einer Schicht aus 100 g Gelatine, 800 ccm W., 20 ccm Glycerin, 14 g Zinkweifs überzogen. Auf diese Schicht werden die Farben aufgetragen, eine zweite Gelatineschicht darüber gedeckt u. nach völligem Trocknen das Bild von der Unterlage abgelöst (DRP. Nr. 81 246.). (Phot. Arch. **1895**. 231.) SCHMITZ-DUMONT.

P. Sisley, *Das Färbevermögen der Phenole auf Eisenbeizen.* Es ist bekannt, dafs gewisse phenolartige Körper mit Eisenoxydsalzen gefärbte, unl. Lacke bilden, wobei es unentschieden bleiben mufs, ob einfache Salze derselben vorliegen oder gleichzeitig Oxydation stattfindet. Vf. hat eine Reihe von phenolartigen Körpern untersucht und gefunden, dafs nur solche, welche mindestens zwei Hydroxylgruppen in Orthostellung zu einander enthalten, diese Eigenschaft zeigen. Durch Einführung chromogener Gruppen (NO_2, —N=N— etc.) erhalten diese Orthodiphenole die Eigenschaft, auch andere metallische Beizen anzufärben, an sich vermögen sie nur mit Eisen- und Manganbeizen Färbungen zu erzeugen. Ätherifikation einer der beiden Hydroxylgruppen hebt das Färbevermögen auf. Andere orthosubstituierte Phenole, wie Salicylsäure, Amidophenole etc., haben bekanntlich die Eigenschaft in Verb. mit chromophoren Gruppen beizenfärbende Farbstoffe zu erzeugen, die Fähigkeit, an

sich mit Eisenbeizen Färbungen zu geben, geht ihnen ab (mit Ausnahme von Orthonitrosophenolen. Der Ref.). (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 740—43. 20/4. [14/6.].)
MUHLERT.

J. Alfred Wanklyn u. **W. J. Cooper**, *Fraktionierte Destillation in ihrer Anwendung auf amerikanisches Petroleum und russisches Kerosin.* Wie aus russischem (S. 355) wollen die Vff. auch aus dem gewöhnlichen amerikanischen Petroleum durch sorgfältige fraktionierte Dest. vollständig einheitliche KW-stoffe erhalten haben, deren Dampfdichte zu einer Formel führt, aus der geschlossen werden muſs, daſs das Atomgewicht des Kohlenstoffes zu halbieren ist. Es wurden folgende Prodd. isoliert:

Formel für C = 6	Dampfdichte		$D^{15,5}$.	K. Grade	Gehalt an KW-stoff in der Essigsäureverbindung	
	berechnet	gefunden			berechnet	gefunden
$C_{15}H_{17}$	3,697	3,611	0,7202	95		
$C_{16}H_{18}$	3,939	3,977	0,7305	107		
$C_{17}H_{19}$	4,181	4,165	0,7355	119	66,85	66,62
$C_{18}H_{20}$	4,422	4,377	0,7468	130	68,09	68,15
$C_{19}H_{21}$	4,664	4,624	0,7521	141	69,23	69,18
$C_{20}H_{22}$	4,906	4,908	0,7579	152	70,30	70,05
$C_{21}H_{23}$	5,148	5,148	0,7633	160	71,29	71,68

(Philos. Mag. [5.] **40**. 225—28. August.) BODLÄNDER.

Kemmann, *Bemerkungen über die Erzeugung von Glühlicht unter Anwendung flüssiger Brennstoffe, insbesondere von Spiritus, und die dabei in Betracht kommenden Vergaser.* Vf. giebt einen Überblick über die Entw. der Glühkörper in Gestalt mineralisierter Gewebe von den 1847 von FRANKENSTEIN in Graz gemachten Verss. an bis zu den neuesten Erfindungen und weist bei dieser Gelegenheit nach, daſs die Verdienste AUER's ohne jeden Grund von konkurrierender Seite auf FRANKENSTEIN übertragen werden. (Wird fortgesetzt.) (Z. Spirit.-Ind. **1895**. 253—55.) SCHMITZ-D.

Litteratur.

Bernthsen, Dr. A., Vorstand des Hauptlaboratoriums der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., früher Prof. an der Universität zu Heidelberg. Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie. 8° XV. 572 S. Fünfte Auflage. Bearbeitet unter Mitwirkung von Dr. E. BUCHNER, Privatdozent an der Universität zu Kiel. Braunschweig 1895. FRIEDRICH VIEWEG & Sohn. Preis 10 Mark.

Dieses ausgezeichnete, kurze Lehrbuch hat in seiner 5. Aufl. (5 Aufl. innerhalb 8 Jahren!) im wesentlichen seine frühere, bewährte Behandlungsweise des Stoffes beibehalten. Bei den meisten Körpern ist die neue Nomenklatur in Klammern hinzugesetzt worden. Ein Teil des Materials hat eine völlige Umarbeitung erfahren, so z. B. der Abschnitt über Tautomerie, Pyrazole, spezielle Benzolformeln, u. A. mehr. Die neuerdings durch wertvolle Arbeiten so sehr bereicherte Gruppe der Terpene u. Campher ist von Dr. E. BUCHNER neu bearbeitet worden. Der Umfang dieser Gruppe ist doppelt so groſs als in der II. Aufl. Bei der Einteilung dieser Gruppe ist die von BAEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 436) vorgeschlagene Nomenklatur zu Grunde gelegt worden. Die Aufnahme der BAEYER'schen Bezeichnungen in ein kurzes Lehrbuch ist nach Ansicht des Ref. verfrüht. Das Buch ist im wesentlichen für den Studierenden bestimmt, und muſs die Annahme einer genauen Konstitutionsbezeichnung den Anschein erwecken, als ob die Konstitution der Terpene und deren Derivate genau festgestellt sei. Dieses ist durchaus nicht der Fall, wie gerade

Unterss. der letzten Zeit gezeigt haben. — Die vom Vf. als „olefinische" Camp… bezeichneten Terpenalkohole und -aldehyde (Geraniol, Linalool, Citrol), w… bestimmt als Fettalkohole, resp. -aldehyde erkannt sind, sollten dagegen den ih… zukommenden Platz unter den Fettkörpern finden, wie das bereits in der n… Auflage des Lehrbuches von RICHTER geschehen ist. Ionon gehört nicht zu d… olefinischen Camphern, sondern ist eine aromatische Verb. — Die Ausstattung d… Buches ist die bekannte. —st.—

Patente.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von α_1-Am… α_4-naphtol-α_2-β_3-disulfosäure.* Nitriert man die Naphtalin-α_1-β_2-α_3-trisulfos., n… ziert die Nitroverb. u. verschmilzt die entstandene α-Naphtylamintrisulfos. mit A… alkalien, so resultiert eine α_1-Amido-α_4-naphtol-α_2-β_3-disulfosäure. Die Operation … Verschmelzens kann sowohl in geschlossenen, als auch in offenen Gefäßen erfol… Die Temperatur kann zwischen 150 und 220° schwanken. Bei höherer Tempe… wird bereits die Amidogruppe abgespalten. (Patentbl. **16**. 440. DRP. 80 741. 20/8. …

E. Sidler, Stafsfurt, *Darstellung von Alkalithiosulfat auf trockenem Wege.* … trockenes Gemenge von Alkalisulfit u. Schwefel wird in einer inerten Gasatmosph… z. B. im Kohlensäurestrome, auf etwa 120—130° erhitzt. Zweckmäßig verwe… man ein geeignetes Gemenge von Alkalidisulfit, -dicarbonat und Schwefel. Bei l… sam zunehmender Temperatur entsteht zunächst (gemäfs Patent Nr. 80 390) neutr… Alkalisulfit, auf welches dann weiterhin der Schwefel unter Bildung des Thios… einwirkt:

$$NaHCO_3 + NaHSO_3 + S = Na_2S_2O_3 + CO_2 + H_2O.$$

(Patentbl. **16**. 493. DRP. 81 347. 7/11. 94.)

R. Loewenherz, Amsterdam, *Darstellung von festem Natriumpersulfat d… Elektrolyse.* Festes überschwefelsaures Natron war bisher nicht bekannt geworden … konnte auch nach der für die Gewinnung der übrigen Persulfate gebräuchlich… elektrolytischen Methode nicht erhalten werden. Nachdem es dem Erfinder … gelungen war, festes Natriumpersulfat nach einem anderen Verf. (s. Patent … 77 340) zu erhalten, und nachdem er dessen äufserst grofse Löslichkeit u. schlec… Krystallisationsvermögen festgestellt hatte, kam er zu folgendem elektrolytisch… Verf. zur Herstellung des festen Salzes. Natriumsulfatlsg. als positiver u. Schwe… als negativer Elektrolyt werden in der üblichen Weise elektrolysiert, wobei der p… tive Elektrolyt von Zeit zu Zeit neutralisiert wird, indessen nicht mit Natron, … hierdurch eine die Zers. des gebildeten Persulfates herbeiführende Erwärmung … treten würde, sondern mit kohlensaurem Natron (oder einem anderen Natrons… dessen S. schwächer als die Schwefels. ist), und zwar in festem Zustande. Hierd… wird eine derartige Erwärmung nicht bewirkt, aber die Wiederbildung des zur Wei… führung des Prozesses notwendigen schwefelsauren Natrons gesichert und dabei … Konzentration der Lsg. herbeigeführt, die das spätere Auskrystallisieren des Per… fates ermöglicht. (Patentbl. **16**. 493. DRP. 81 404. 13/1. 94.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung blau… Farbstoffe sauren Charakters aus Nitrosodialkyl-m-amidophenolen.* In den Pate… schriften Nr. 71 147 und Nr. 74 519 (Zusätzen zum Patente Nr. 45 268) ist die D… blauer Farbstoffe sauren Charakters aus Nitrosodialkyl-m-amidophenolen u. α-Na… tylaminsulfoss. beschrieben. Auch Amidosulfoss. der Benzolreihe liefern, mit Nitro… dialkyl-m-amidophenolen kondensiert, wertvolle blaue Farbstoffe sauren Charakt… welche den erwähnten Farbstoffen in bezug auf Nüance, Alkali- und Lichtechth… sehr ähnlich sind. Unter den Amidosulfoss. der Benzolreihe sind diejenigen besond… geeignet, welche eine Sulfogruppe in Parastellung zum Stickstoff enthalten, z. … Sulfanils., o-Toluidin-m-sulfos. ($CH_3 : NH_2 : SO_3H = 1 : 2 : 5$) und Disulfanilsä… (Patentbl. **16**. 450. DRP. 81 110. 19/8. 93.)

Schlufs der Redaktion: den 20. Aug. 1895.

Chemisches Central-Blatt.

1895 Band II. Nr. 11. 11. September.

Apparate.

Weifs, *Der Konsistenzmesser.* Der Apparat besteht aus einem vertikalen Metallcylinder, der 150 ccm der zu untersuchenden Fl. faſst, u. in dem sich eine horizontale Metallscheibe von bestimmten Dimensionen um eine vertikale Axe dreht. Das Gefäſs steht mit einem durch ein Gewicht getriebenen Räderwerk in Verbindung; die Beobachtungsdauer beträgt nur 30 Sekunden, welche von dem Pendel eines genau abgestimmten Metronoms gezählt werden. Man läſst die Umdrehungen der Scheibe erst gleichmäſsig werden, sodann setzt man das Metronom und automatisch damit zugleich ein die Umdrehungen bestimmendes Zählwerk in Gang. Nach 30 Schwingungen des Pendels wird der Apparat selbstthätig arretiert. Die Konstanz der Temperatur (15° C.) wird durch ein angebrachtes Thermometer kontrolliert. Vf. entwickelt ausführlich die Formeln für die mit dem Instrument auszuführenden Gehaltsbestimmungen. Als Beispiele werden ausgeführt Unterss. von Gummi- und Zuckerlsgg., von Milch, wss. Auszügen verschiedener Mehlsorten, einer Mischung von A., W, und Zucker. Vf. erhofft für seinen Apparat in Zukunft eine ausgedehnte Anwendung zur Unters. von Bieren, Weinen, Fetten, Ölen, schleimigen Futtermitteln etc. Geliefert wird der Apparat von Sommer und Runge, Berlin, Wilhelmstraſse 122. (N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. **35**. 51—60. 7/8.) Haefcke.

F. Neesen, *Selbstthätige Tropfen und Quecksilberluftpumpen mit einem Vergleich des Wirkungsgrades derselben.* Die bei der Tropfenluftpumpe benutzte Ventileinrichtung lieſs sich vorteilhaft auch bei der Kolbenpumpe verwenden. Vf. giebt folgende Konstruktion: Die Verbindung der einzelnen Teile ist aus Fig. 48 ersichtlich. c u. f sind doppelt gebogene Kapillaren, welche durch angeschmolzene weitere Röhrchen mit den weiten horizontalen Röhren e und h verbunden sind; x und i führen zu einer Wasserluftpumpe, E zum Rezipienten. Die Einrchtung der am Quecksilberbehälter A befindlichen Ventilsteuerung zeigt Fig. 49. Behälter A ist durch den Deckel B geschlossen, in dem sich die Ventile k_1 u. k_2 befinden, beide fest mit einander verbunden. k_2 steht durch i mit der Wasserpumpe, k_1 durch r mit der Auſsenluft in Verb. An B ist das Glasgefäſs G angekittet, welches einen vom Rohr M ausgehenden Kanal N enthält. Durch N bewegt sich die mit den Ventilkörpern starr verbundene Stange s. Auf s ist eine zweite Stange S aufgeschraubt, an welcher das hohle Holzgefäſs H und der Schwimmer T, beide verschiebbar, sitzen. H wird mit Hg gefüllt, A enthält das zum Pumpenbetriebe erforderliche Hg. Wird durch die Wasserluftpumpe Luft angesaugt, so dringt durch das infolge des Auftriebs von T u. H offene Ventil k_1 die Auſsenluft ein u. treibt das Hg nach C, bis der Schwimmer T frei wird und durch das Gewicht von H und T k_1 herabgezogen, die Auſsenluft absperrt, während durch das in diesem Moment geöffnete Ventil k_2 die Wasserpumpe das Hg nach A zurück bringt. Das Gefäſs H wird wieder hochgetrieben, k_2 geschlossen, k_1 geöffnet, und das Spiel beginnt von neuem. Durch Verstellen von T läſst sich die Umsteuerung der Ventile bei jedem beliebigen Stand des Hg in C erreichen; zunächst wird T so eingestellt, daſs das Hg bis in das horizontale Glasrohr h, Fig. 50, steigt. Während die Pumpe arbeitet, wird abwechselnd auch Hg aus H

nach G gesaugt und zurückgetrieben, um die Wirkung des Schwimmers T zu unterstützen. Sobald ein ziemlicher Grad der Luftverdünnung erreicht ist, wird die Gefahr des Zerbrechens der Glasteile $cfeh$ durch anprallendes Hg vermieden durch Hochschrauben von T, bis die Umsteuerung eintritt, kurz bevor das Hg die Kapillare c erreicht.

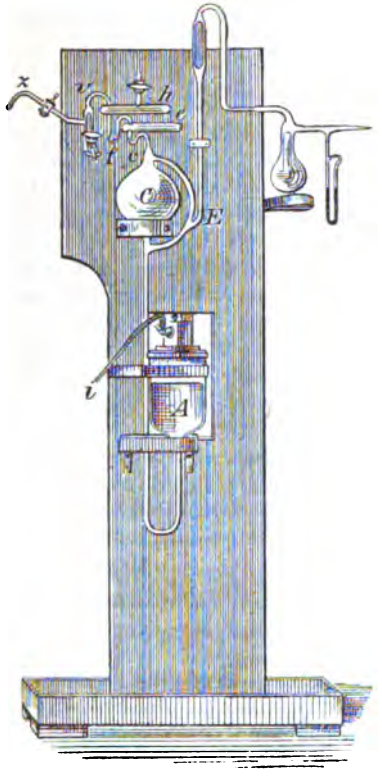


Fig. 48.

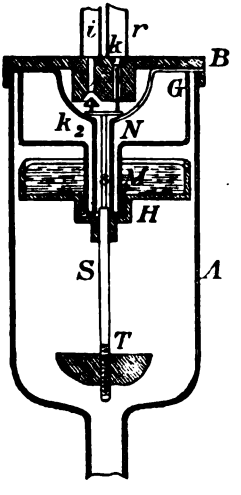


Fig. 49.

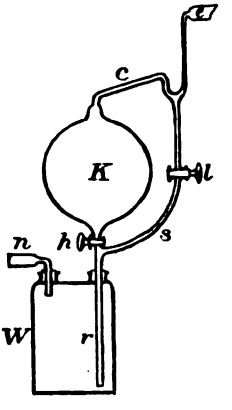


Fig. 50.

Vergleichende Messungen der so eingerichteten Kolbenpumpe gegen eine Tropfenpumpe ergab, dafs die Kolbenpumpe schneller wirkt, bis der Druck etwa auf 0,1 mm gesunken, von da ab wirkt die Tropfenpumpe rascher und absolut stärker. Der Tropfenpumpe wird demnach der Vorzug zu geben sein, wenn es sich um Drucke unter 0,1 mm handelt (Glühlampen), oder ein sehr stetiges Arbeiten nötig ist (Dest.). Ein weiterer Vorteil dieser Pumpe ist die geringe erforderliche Menge Hg (2,5 kg gegen 13 kg in der Kolbenpumpe). Beide Pumpen werden für je 160 Mark geliefert vom Glasbläser Niehls, Berlin N, Schönhauser Allee 168a. (Z. Instrumentk. 1895. 273—78.) Schmitz-Dumont.

K. Ulsch, *Kleiner Schüttelapparat mit Elektromotorantrieb.* Die Fig. 51 giebt die Vorderansicht, die Fig. 52 die Seitenansicht in einem Fünftel der wirklichen Gröfse des vom Vf. vorgeschlagenen Apparates. Ein hölzerner Hebel ist um die Axe a beider Figuren pendelartig beweglich und wird durch die Scheibe b bewegt, welche mit einem Stift in den Spalt c des Hebels eingreift. Der Elektromotor d

setzt die Scheibe *b* in Bewegung. Das Schüttelkölbchen *e* (Fig. 52) ist auf dem Hebel derartig befestigt, daſs es in die Rinne eines aufgeleimten Korkstückes gelegt und durch ein ringförmiges Gummiband, welches an seitlichen Stiften befestigt ist,

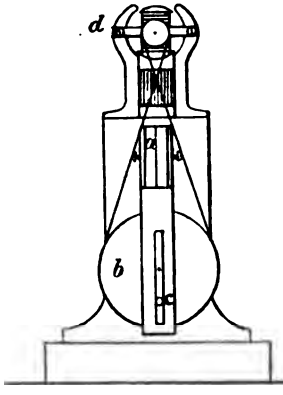


Fig. 51.

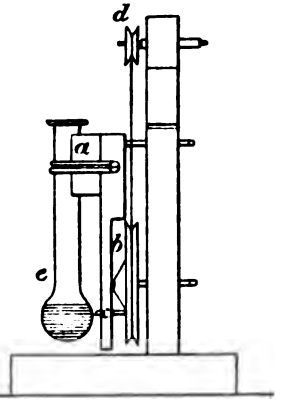


Fig. 52.

in die Rinne gedrückt wird. Den Strom für den Elektromotor liefert eine GÜLCHER'sche Thermosäule oder eine mit der letzteren geladene Akkumulatorenzelle. (Z. ges. Brauw. 18. 244. 26/7. Chem. Lab. k. landw. Zentralschule Weihenstephan.)

FROMM.

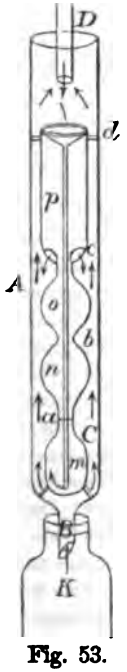


Fig. 53.

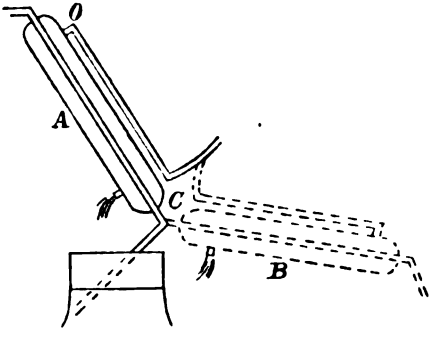


Fig. 54.

J. J. L. van Rijn, *Ein Extraktionsapparat* (Fig. 53). Derselbe dient zum Extrahieren (Ausschütteln) von Fll. bei einer dem K. des Extraktionsmittels nahe liegen-

den Temperatur. In dem 4 cm breiten Glasrohr *A*, welches unten zu dem engeren Röhrchen *B* ausgezogen ist, ruht auf kleinen, am Boden und bei *d* angeschmolzenen Glasstückchen der eigentliche Extrakteur *C*. Derselbe besteht aus einem unteren flaschenförmigen Teil *m*, welcher bis zum Teilstrich *a* genau 20 ccm faſst, zwei kugelförmigen Teilen *n* und *o* und dem oben offenen rohrförmigen Teil *p*. Letzterer hat bei *c* vier Öffnungen. In das Rohr *C* wird ein Trichter gehängt, dessen Rohr bis nahe auf den Boden reicht und in den Verengungen *a*, *b* u. *c* der Fl. genügend Spielraum zum Zirkulieren läſst. *D* ist ein in *l* eingepaſster Rückfluſskühler. In *m* wird die zu extrahierende Fl. eingefüllt. Die Arbeitsweise des App. ergiebt sich von selbst. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **7**. 204—6. Juli.) MUHLERT.

J. J. L. van Rijn, *Vorrichtung, um den Liebig'schen Kühler zum Abdestillieren und als Rückfluſskühler gebrauchen zu können* (Fig. 54). Das innere Rohr eines nicht zu groſsen LIEBIG'schen Kühlers wird an einem Ende um $\pm 120^{\circ}$ gebogen und der Kork, in welchem derselbe befestigt wird, schief durchbohrt. Je nach der Drehung, welche man nun dem Kühler giebt, ist er auf- oder abwärts gerichtet. Um bei der Drehung des Kühlers durch wasserzuführende Gummischläuche nicht behindert zu werden, kann man dem einen Wasserzuflusrohr *C* die aus der Figur ersichtliche Gestalt geben. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **7**. 206—7. Juli.) MUHLERT.

G. Bertrand, *Ein neues Hausfilter*. Vf. demonstrierte im Namen von **Grandjean** ein neues Filter für den Hausgebrauch aus reiner Cellulose, welchem er gute Wirksamkeit und Billigkeit nachrühmt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 756. [3/7.*].) HESSE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

E. Ph. Perman, *Die Löslichkeiten von Gasen in Wasser unter wechselndem Druck*. (J. Chem. Soc. London **67**. 868—81. — C. **95**. II. 3.) ARENDT.

St. v. Laszczynski, *Leitfähigkeit von Salzlösungen* (Berichtigung). Vf. erwähnt nachträglich zu seiner Arbeit (S. 3) die den gleichen Gegenstand berührenden Arbeiten von **A. Schlamp** (**94**. II. 189) u. **Völlmer** (Ann. Chim. Phys. 1894). Elektrotechn. u. Elektrochemie **2**. 214.) SCHMITZ-DUMONT.

R. Nasini und **G. Carrara**, *Über das Brechungsvermögen des Sauerstoffes, des Schwefels und des Stickstoffes in den heterocyklischen Ringen*. (Vergl. **94**. I. 1080.) Die Vff. teilen die optischen Konstanten u. D. für die folgenden ringförmigen Verbb. mit, die ein vom Kohlenstoff verschiedenes Element im Ring enthalten: **Furan**, 1:4-Dimethylfuran, Thiophen, 1:4-Dimethylthiophen, Pyrrol, 1:4-Dimethylpyrrol, **Pyridin**, Pikolin, Chinolin, Isochinolin, Piperidin, Coniin, C-Methylpyrazol, 3:5-Dimethylpyrazol, Phenyl-3:4-dimethylpyrazol, Phenyl-4-methyl-5-äthylpyrazol, **Phenyl-4-methyl-3:5-** oder -5-3-methyläthylpyrazol. Sowohl nach der n-, wie nach der n^2-Formel sind die mit Hilfe der LANDOLT-BRÜHL'schen Regeln berechneten Werte der Molekularbrechung erheblich gröſser als die gefundenen; der Unterschied ist bei den einfachen heterocyklischen Verbb. viel gröſser als bei den höheren Homologen und verschwindet bei vollständiger Hydrierung der Kerne. Nur bei den phenylierten Pyrazolen ist das gefundene Brechungsvermögen erheblich höher als das berechnete.

Zur Erklärung dieses Verhaltens nehmen die Vff. an, daſs durch die Ggw. eines vom Kohlenstoff verschiedenen Elementes im Kern der die Brechung verstärkende Einfluſs der Doppelbindung zwischen zwei C-Atomen abgeschwächt wird. Die fremden Elemente können eine gröſsere Wertigkeit entfalten, als ihnen im Kern gewöhnlich zugeschrieben wird, u. sie üben dadurch einen gewissen latenten lockernden Einfluſs auf die Doppelbindung zwischen zwei C-Atomen aus. Die Doppelbindungen

zwischen diesen verlieren dadurch an Einfluſs auf die Brechung, ohne daſs die Vermehrung der Bindung zwischen den C-Atomen und den fremden Atomen, die dadurch zu stande kommt, die Brechung um ebensoviel erhöht, als die Lockerung der Doppelbindung der C-Atome mit einander sie vermindert. Bei den Pyrazolen, bei welchen die Unterschiede der berechneten von den gefundenen Werten weniger groſs sind, ist ein Imidstickstoff in unmittelbarer Berührung mit einem anderen Stickstoffatom, gegen den er die potentiellen Affinitäten ins Spiel treten lassen kann, so daſs er mit verminderter Kraft die Doppelbindung von zwei C-Atomen zu lockern im stande ist. (Z. Physik. Chem. **17**. 539—44. 26/7.) BODLÄNDER.

J. H. Gladstone und **W. Hibbert**, *Die Molekularrefraktion gelöster Salze und Säuren.* (J. Chem. Soc. London **67**. 831—68. — C. **95**. I. 336.) ARENDT.

K. Seubert, *Zur Geschichte des periodischen Systems.* Vf. veröffentlicht eine aus dem Jahre 1868 stammende, eigenhändige Aufzeichnung LOTHAR MEYER's, im Besitz von Prof. A. REMELÉ in Eberswalde befindlich. Dieselbe giebt eine vollständige Zusammenstellung der Elemente nach dem Prinzip des periodischen Systems, und zwar ein Jahr vor dem Erscheinen der ersten Abhandlung MENDELEJEFF's über den gleichen Gegenstand. Das System umfaſst 52 Elemente in 15 Vertikalreihen geordnet, einige Elemente, z. B. B u. In, fehlen noch; das ihnen zugehörige Al steht auſserhalb der Reihe; Vd steht mit dem damaligen Atomgewicht 137 am Platz des Molybdäns. (Z. Anorg. Ch. **9**. 334—38. [10/6.].) SCHMITZ-DUMONT.

William Sutherland, *Bemerkungen über die thermodynamische Theorie der Kapillarität von van der Waals.* Der Vf. hält es für wichtig, daſs bei Behandlung der Theorie der Kapillarität auch die Abstände zwischen den Molekülen und deren Funktion von Temperatur u. Druck berücksichtigt werden, während gewöhnlich statt der molekularen Verteilung an der Grenzfläche eine kontinuierliche angenommen wird. (Z. Physik. Chem. **17**. 536—38. 26/7. Melbourne.) BODLÄNDER.

W. Müller-Erzbach, *Über den Dampfdruck des durch Kupfervitriol und durch Chlorbarium gebundenen Wassers.* Der relative Dampfdruck von Salzlsgg. konnte in früheren Unterss. vom Vf. dadurch bestimmt werden, daſs die Gewichtsabnahmen von zwei mit der Salzlsg. u. mit W. gefüllten Kölbchen verglichen wurden, die sich in einem durch konz. H_2SO_4 trocken gehaltenen Raum befanden. Die Resultate stimmten mit den durch statische Druckmessungen erhaltenen gut überein. Dagegen ergab sich für festen Kupfervitriol und Chlorbarium auf gleichem Wege keine genügende Übereinstimmung der dynamischen mit den statischen Resultaten, während Glaubersalz und Natriumphosphat richtige Werte ergaben. Zur Aufklärung des abweichenden Verhaltens wurden Verss. angestellt, in denen sich die mit den festen Salzen beschickten Kölbchen, sowie das W. in einem teilweise evakuierten Raume über H_2SO_4 befanden. Zur Kontrolle der erhaltenen Werte der Dampfspannung wurden die teilweise entwässerten Salze in einen Raum gebracht, dessen Feuchtigkeitsgehalt durch Berührung mit Schwefelsäure wechselnder Konzentration auf bestimmter Höhe erhalten wurde. Bei der Dampfspannung, welche der Dissociationsspannung der krystallwasserhaltigen Salze entsprach, durften die teilweise entwässerten Salze an Gewicht weder zu- noch abnehmen.

Es zeigte sich beim Kupfervitriol ein sehr verschiedenes Verhalten chemisch nicht unterscheidbarer Präparate in der Geschwindigkeit, mit welcher die konstante Maximalspannung unter sonst gleichen Bedingungen erreicht wurde. Bei einem Präparate von groſser Dissociationsgeschwindigkeit (welches einen geringen Zinkgehalt und einen etwas gröſseren Wassergehalt als den normalen besaſs) konnte leicht festgestellt werden, daſs der relative Dampfdruck sehr nahe konstant 0,25 blieb, bis zwei Fünftel des W. verdunstet waren, um dann plötzlich auf 0,11 zu sinken. In anderen Fällen

wurde der höchste Wert des relativen Dampfdruckes erst erreicht, als so viel Kupfervitriol zu dem Vers. verwandt wurde, daſs dessen Gesamtwassergehalt das 37-fache von der in 24 Sdn. verdunstenden Wassermenge betrug. Bei weiterer Vermehrung des Kupfervitriols trat keine Änderung in diesem Werte ein. Feines Zerreiben des Kupfervitriols übte bei Anwendung einer geringen Menge keinen befördernden Einfluſs auf die Dissociation aus. Es scheint, daſs, wenn in einem Teil des Präparates oder in dem Ganzen durch längeres Liegen an trockener Luft eine gröſsere Geschwindigkeit der Wasserabgabe eingeleitet ist, dieselbe ihren Wert behält und sich auch auf frisches Salz überträgt. Bei 12° ergab sich der relative Dampfdruck des Kupfervitriols zu 0,25. — Chlorbarium, welches sich analog verhielt, hat bei 13° die relative Dampfspannung 0,15. Bei beiden Salzen stimmt der durch Wasserabgabe ermittelte Wert mit dem durch das Verhalten in feuchter Luft festgestellten gut überein. (Z. Physik. Chem. **17**. 446—58. 26/7. Bremen.) BODLÄNDER.

G. Bredig, *Über den Einfluſs der Zentrifugalkraft auf chemische Systeme.* TH. des COUDRES hat gezeigt, daſs sich durch den Einfluſs der Zentrifugalkraft eine Konzentrationsverschiebung in einer homogenen Lsg. müsse herbeiführen lassen, indem die Lsg. am peripherischen Ende konzentrierter, am radialen verdünnter wird. Das gleiche muſs auch für Gasgemische gelten. Es wurde ein Gemisch von gleichen Volumen Wasserstoff und Jodwasserstoff in ein 15—18 cm langes Glasrohr bei Atmosphärendruck gefüllt; das Rohr war an den Enden kapillar ausgezogen und in der Mitte durch einen Hahn von weitem Durchmesser getrennt. Dieses Rohr wurde bei offenem Hahn in einer Maschine für Handbetrieb mit einer Tourenzahl von etwa 2500 in der Minute und einem Maximalradius von 21 cm zentrifugiert. Nach beendeter Zentrifugierung wurde der Hahn geschlossen u. in jeder der beiden Hälften der Gehalt an Wasserstoff und an Jodwasserstoff bestimmt.

Da das Gewicht des Wasserstoffs im Vergleich zu demjenigen des Jodwasserstoffs sehr klein ist, kann angenommen werden, daſs der Einfluſs der Zentrifugalkraft sich nur auf letzteres Gas erstreckt. Der Jodwasserstoff wird zum Teil in die beim Zentrifugieren äuſsere Hälfte des Rohres geschleudert, der Wasserstoff bleibt in beiden Hälften in gleicher Menge. Hierdurch wird die Summe der Partialdrucke beider Gase in dem äuſseren Teil gröſser, als im inneren, und bei der Arretierung der Maschine gleicht sich der Gesamtdruck aus, noch ehe der Hahn geschlossen werden kann. Hierdurch dringt Wasserstoff neben Jodwasserstoff aus dem äuſseren Rohr in das innere, so daſs schlieſslich im inneren Rohr mehr Wasserstoff und weniger Jodwasserstoff vorhanden sein muſs, als im äuſseren Rohr und vor Beginn des Zentrifugierens. Der Versuch bestätigte diese Folgerungen nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ. Es zeigte sich in drei Verss. mit $1^1/_2$- bis 3-stünd. Dauer der Zentrifugierung, daſs das Verhältnis von Wasserstoff zu Jodwasserstoff, welches vor der Zentrifugierung 1 gewesen war, nach derselben im äuſseren Rohr 0,970, 0,975 und 0,972 geworden war, während die nach der Formel von DES COUDRES berechneten Werte 0,986, 0,979 und 0,982 betragen. Es findet eine teilweise Trennung eines Gemisches verschieden schwerer Gase durch Zentrifugieren statt.

Denkt man sich zwei an den Enden eines Rohres befindliche Wassermengen durch eine Schicht von Wasserdampf getrennt und zentrifugiert das Rohr, so wird sich Wasserdampf über dem auſsen befindlichen Wasser ansammeln u. kondensieren, von dem inneren Ende weggeführt werden und dadurch eine Verdunstung herbeiführen. Man kann also durch die Zentrifugalkraft eine Dest. herbeiführen oder den Einfluſs der Zentrifugalkraft durch Temperaturdifferenzen kompensieren. Bringt man in das eine Ende wasserfreies Natriumsulfat und seine gesättigte Lsg., in das andere Ende Glaubersalz und seine gesättigte Lsg., so befinden sich die beiden Systeme bei

einer von der Umwandlungstemperatur des Glaubersalzes abweichenden Temperatur nicht im Gleichgewicht. Sie können aber durch Zentrifugieren in das Gleichgewicht gebracht werden, indem der Wasserdampf über der Glaubersalzlsg. kondensiert wird, so daſs nichts von dieser nach der Lsg. des Anhydrids überdestilliert. **Man kann also die freie Energie eines Systems ebensowohl durch eine Zentrifugalkraft, wie durch einen Dampfdruck, osmotischen Druck oder eine elektromotorische Kraft ausdrücken.** (Z. Physik. Chem. **17**. 459—72. 26/7. Amsterdam.) BODLÄNDER.

N. Pringsheim, *Über chemische Niederschläge in Gallerte.* Der Vf. stellte Verss. über die Bildung von Ndd. aus Lsgg., die durch einen Gallertpfropfen getrennt waren, an. Es diente für die Verss. ein Kinetometer genannter App., welcher aus einem horizontalen, graduierten Glasrohr bestand, auf dessen Enden nach oben gerichtete Schenkel aufgeschliffen waren. In das horizontale Glasrohr wurde eine warme, 5%ig. Gelatinelsg. eingegossen u. durch Abschmelzen des einen Endes nach dem Erstarren dafür gesorgt, daſs beide Seiten des Gallertpfropfens durch symmetrische Menisken begrenzt waren. In den einen vertikalen Schenkel wurde z. B. eine Lsg. von Silbernitrat, in den anderen eine von Chlornatrium gegossen, und es wurde beobachtet, an welcher Stelle der Nd. sich bildet, und wie er fortwächst. Die Ndd. bilden sich zuerst in einem Punkt der Verbindungslinie der tiefsten Punkte der beiden Gallertemenisken und wachsen von da nach den Wänden. Die Verdickung der Schicht erfolgt immer nur einseitig, und zwar immer nach der Richtung der kleineren Konzentration. Befinden sich rechts u. links von der Gallerte äquivalente Lsgg., so ist das Wachstum ein begrenztes. Ist die molekulare Konzentration der Silbernitratlsg. gröſser, als die der Chlornatriumlsg., so wächst der Nd. in der Richtung zum Chlornatrium und setzt sich bis in die Lsg. hinein fort. Umgekehrt ist das Verhalten, wenn die Chlornatriumlsg. konzentrierter ist. Analog waren die Erscheinungen bei der Rk. von Kupfersulfat mit Ferrocyankalium. Daſs der Nd. an der in der Richtung des Wachstums vorderen Grenzfläche wächst, wurde durch Beobachtungen an belichtetem Chlorsilber erkannt. Diese Erscheinungen erklären sich aus den Diffusionsgesetzen.

Ndd. von begrenztem Wachstum sind sehr viel dichter, als die von unbegrenztem Wachstum. Man kann durch Entfernung der Gallerte durch Erwärmung die aus äquivalenten Lsgg. entstandenen dichten Ndd. in Form zusammenhängender Membranen erhalten, und zwar nicht nur, wenn die Ndd. impermeabel oder permeabel u. amorph, sondern auch, wenn sie krystallinisch sind. Den dichten Zusammenhang dieser Membranen erklärt der Vf. durch den auf beiden Seiten derselben herrschenden osmotischen Druck. Derselbe wird auch dadurch erkannt, daſs die Membranen nach der Seite der geringeren Konzentration, also des geringeren Druckes gewölbt sind und unter Umständen weitergehende Deformationen u. Zerreiſsungen erfahren. Auch wandert das W. zuweilen vollständig von der Seite des geringeren Druckes zu der des stärkeren. Die Membranen werden auch, solange sie noch nicht an der Glaswand haften, in der Gallerte vorgeschoben, ohne daſs diese selbst ihre Stellung verändert. Die Richtung dieser Bewegung ist bald die, in welcher der Nd. fortwächst, bald die entgegengesetzte, so daſs keine direkte Abhängigkeit vom Molekulargehalt der Lsgg. besteht. Die Permeabilität der Ndd. hängt nach diesen Beobachtungen nicht von der Zus. derselben ab, sondern von den Bedingungen, unter denen sie entstanden sind. Die am häufigsten als halbdurchlässige Wände benutzten Ndd. von Cupriferrocyanid können unter gewissen Umständen für eines der beiden Salze, aus denen sie entstanden sind, oder für beide durchlässig sein. Wahrscheinlich sind die für die erzeugenden Salze undurchlässigen Ndd. überhaupt impermeabel, und solche Ndd. lassen sich durch Anwendung von Gallerte bequem herstellen u. unter-

suchen. Der Vf. beabsichtigte, mit Hilfe der entstehenden Ndd. die Diffusionsgeschwindigkeit der Lsgg. in Gallerte zu bestimmen. Das Manuskript ist aber bei Beschreibung der Methode durch den Tod des Vfs. abgebrochen. (Z. Physik. Chem. **17**. 473—504. 26/7. Aus dem Nachlafs des Vfs., herausgegeben von E. PRINGSHEIM.)

BODLÄNDER.

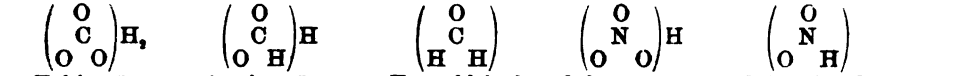
J. L. R. Morgan, *Die Bestimmung von Cyanionen auf elektrometrischem Wege.* Aus der elektromotorischen Kraft einer Lsg. von Kaliumsilbercyanid gegen Silbernitrat bei Anwendung von Silberelektroden läfst sich nach der Formel von OSTWALD die Konzentration der Silberionen bestimmen. Setzt man nun zu der Lösung des Doppelcyanids wechselnde Mengen einfacher Cyanide, so steigt die elektromotorische Kraft, weil die Dissociation des Kaliumsilbercyanids, bei welcher eine kleine Menge Silberionen und Cyanionen frei werden, nach dem Gesetz der Massenwirkung durch die zugesetzten Cyanionen verringert wird. Nimmt man an, dafs die Dissociation primär nach dem Schema $\overset{+}{K} \mid \overset{-}{Ag(CN)_2}$ u. sekundär nach dem Schema $\overset{+}{K} \mid \overset{+}{Ag} \mid \overset{=}{(CN)_2}$ verläuft, so mufs auf zwei Cyanionen ein Silberion kommen. Es läfst sich aus der Veränderung der elektromotorischen Kraft die Menge der zugesetzten Cyanionen berechnen, wenn die Dissociation nach diesem Schema verläuft. Die so berechnete Menge erwies sich aber als sehr viel kleiner, als die aus der Leitfähigkeit sich ergebende, und es folgt daraus, dafs nicht für je zwei Cyanionen ein Silberion frei wird, sondern eine viel geringere Menge. Die Dissociation findet wahrscheinlich in drei Stadien statt. Hauptsächlich und nahezu vollständig in $\overset{+}{K} \mid \overset{-}{Ag(CN)_2}$, sekundär, und zwar in $^1/_{20}$-Normallsg. zu 5% nach dem Schema $\overset{-}{Ag(CN)_2} = AgCN \mid \overset{-}{CN}$; sehr gering ist die tertiäre Spaltung des bei der sekundären frei gewordenen neutralen Silbercyanids in Ionen von Silber und CN, wobei die Ag-Ionen in einer $^1/_{20}$-Normallsg. die Konzentration $3{,}65 \times 10^{-11}$ besitzen.

Diese Resultate ergaben sich aus einer graphischen Gegenüberstellung von elektromotorischer Kraft und Leitfähigkeit. Es liefs sich hieraus die Dissociationskonstante der zugesetzten Cyanide bestimmen. Dieselbe beträgt für Cyanwasserstoff $2{,}6 \times 10^{-8}$, während VAN LAAR $3{,}1 \times 10^{-8}$ berechnet. Auch die Ferrocyanide spalten Cyanionen ab, aber in viel geringerem Grade, als das Silberdoppelcyanid. Es scheint, dafs auch Rhodanammonium eine kleine Menge Cyanionen giebt, während Cyanäthyl, Kaliumcyanat und Bleicyanid keine Cyanionen abzugeben scheinen. Das Kaliumnickelcyanid scheint analog dem Kaliumsilbercyanid weit mehr Cyanionen als Nickelionen zu geben. — Es läfst sich aus der Konzentration der Cyanionen in der Lsg. des Silberdoppelcyanids die Menge des darin gelösten AgCN bestimmen. Die Löslichkeit ist $3{,}17 \times 10^{-7}$, also nahezu ebenso grofs, wie die Löslichkeit des Bromsilbers. (Z. Physik. Chem. **17**. 513—35. 26/7. Leipzig. Lab. v. OSTWALD.) BODL.

A. Werner, *Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen (IV.).* 1. *Theorie der Oxysalze.* Die Definition der Oxysalzbildung läfst sich, den gegenwärtigen Anschauungen entsprechend, eindeutig nur dahin präzisieren: Ein Sauerstoffsalz entsteht durch Vereinigung zweier Oxyde. Ursache der Salzbildung ist nicht, wie früher angenommen, die Fähigkeit der Sauerstoffatome der Oxyde, in Hydroxylgruppen überzugehen; Salzbildung ist vielmehr nur als ein Spezialfall der Vereinigung zweier einfacher Moleküle zu einer Verb. höherer Ordnung anzusehen u. folgt den allgemeinen Gesetzen der Bildung von Molekülverbb. Als Beweis für diese Sätze wird angeführt: 1. W. verbindet sich in ganz analoger Weise mit Oxyden, Chloriden, Jodiden etc. Die Hydratbildung ist demnach keine typische Eigenschaft des Oxydsauerstoffs. In Übereinstimmung damit steht die Eigenschaft von RuO_4 und OsO_4, nicht als Säureanhydride zu reagieren, und das Fehlen von Salzen entsprechend

Hydraten wie H_4SO_5 und H_5PO_5. Endlich dient als Stütze im Anschluſs an die Theorie der Koordinationsverbb. (95. I. 586 und 589) die Existenz einer Anzahl von Verbb. wie $(VF_6)K_2$; $(VF_5O)K_2$; $(VF_5O)(NH_4)_2$; $(WF_4O_2)(NH_4)_2$; $(WF_5O_3)(NH_4)_2$; $(WF_3O_3OH_2)(NH_4)_2$; $(MoCy_4O_2)K_2$; $(MoCy_4S)K_2$ etc., in welchen ein zweiwertiges Atom nur eine Koordinationsstelle besetzt.

2. *Theorie der Molekülverbindungen.* Aus der Beschaffenheit vieler komplexen Moleküle ist zu folgern, daſs Atome in vielen Fällen eine über ihre Valenz hinausgehende Fähigkeit besitzen, sich unter Bildung ganz bestimmter Atombindungen am weiteren Aufbau komplexer Moleküle zu beteiligen. Auf Grund dieser Fähigkeit streben die Elemente, unabhängig von ihren wechselnden Valenzen eine gewisse Molekülform als Grenztypus zu bilden. Vf. stellt die Grenztypen (MA_4) und (MA_6) auf. Typus (MA_6) wird dargestellt als Oktaeder, M im Zentrum, die 6 A auf den Ecken liegend. Für das Zentrumatom M wird nun mit bezug auf die diesem Typus zugehörige Anzahl andersartiger Atome A die Zahl 6 als Koordinationszahl bezeichnet. (Die eigentliche Bedeutung dieser nur als Raumzahl aufzufassenden Gröſse ist aus der Deduktion nicht recht ersichtlich, so läſst sich z. B. nicht verstehen, wie diese Zahl von der undefinierbaren „Gröſse des der Atomsphäre direkt benachbarten Raumes" abhängig ist. D. Ref.) Besitzt das Atom zu wenig Energie, um die der Koordinationszahl entsprechenden Atome zu binden, so entstehen die unvollständigen Typen, welche den planen Grenztypus in bezug auf vorerwähnte räumliche Typen darstellen. Diese Typen werden durch die planen Koordinationszahlen im Gegensatz zu den räumlichen charakterisiert. Aus der oktaedrischen Anordnung (MA_6) ist ersichtlich, daſs der zugehörige plane Grenztypus (MA_4) ist; für das räumliche (MA_4) ergiebt sich der plane Typu (MA_3), z. B. haben C und N die räumliche Koordinationszahl 4, in ihren Derivaten zeigt sich stets das Bestreben, ein Radikal (MA_3) zu enthalten:



Kohlensäure Ameisensäure Formaldehyd Salpetersänre Salpetrige S.

Es werden weiter die folgenden für die Entwickelung nötigen Begriffe definiert: Verbindungen erster Ordnung, Verbb., deren Zusammensetzung durch die Valenz der Elementaratome geregelt wird. Sie werden geschieden in einfache Verbindungstypen, Verbb. zweier Elemente, z. B. NaCl; $CH_3—CH_3$ etc. und gemischte Verbindungstypen, Verbb. von mehr als zwei Elementen, z. B. COS; NaH_2N etc. Die Verbb. erster Ordnung treten zu Molekülverbb. zusammen. Die Molekülverbb. zerfallen in zwei Klassen: 1. Anlagerungsverbb., entstehen durch Anlagerung von Molekülen an ein Zentralmolekül, wobei die Zahl der angelagerten Moleküle durch die Koordinationszahl des zentralen Atoms im Zentralmolekül begrenzt wird, z. B. entsteht so aus $Co(NO_2)_3$, $Co(NO_2)_3NH_3$; $Co(NO_2)_3(NH_3)_2$ und als Grenztypus $Co(NO_2)_3(NH_3)_3$. 2. Einlagerungsverbb., entstehen durch weiteren Zutritt von Molekülen zu einer Anlagerungsverb.; da die Koordinationsstellen bereits besetzt, so schieben die neu zutretenden Moleküle sich zwischen den negativen und positiven Rest u. bedingen dadurch die Ionisierbarkeit der negativen Säureradikale, z. B.:

Während vor der Einlagerung die negativen Säureradikale in direkter Bindung mit dem Zentrumatom sich befanden, ist diese Bindung nach der Einlagerung nicht mehr vorhanden, was sich in den meisten Fällen durch leicht erfolgende elektrolytische Dissociation anzeigt.

Zur 1. Klasse gehören die Salze, worunter nicht nur die durch Vereinigung zweier Oxyde (Sauerstoffsalze), sondern auch die durch Vereinigung zweier Fluoride, Chloride etc. (Fluoro-, Chlorosalze etc.), Sulfide, Selenide, Phosphide etc. entstehenden Verbb. einbegriffen sind. Ferner gehören hierhin die analog von polymeren Oxyden, bezw. Säureanhydriden abgeleiteten Verbb. An zahlreichen, im Auszug nicht wiedergebbaren Beispielen erläutert Vf. durch räumliche Formeln die Bildung durch Anlagerung, z. B.:

$$\begin{matrix} S \\ SWo \\ S \end{matrix} + S(NH_4)_2 = \begin{matrix} S \\ SWo.S(NH_4)_2 \\ S \end{matrix} \qquad \begin{matrix} O \\ KOJ \\ O \end{matrix} + \begin{matrix} O \\ 2OJ \\ O \\ H \end{matrix} = \begin{matrix} O\ O\ O \\ KOJ.OJ.OJ \\ O\ O\ O \\ H\ H \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} O \\ OCr \\ O \end{matrix} + FNH_4 = \begin{matrix} O \\ OCr.FNH_4 \\ O \end{matrix} = \left(\begin{matrix} O \\ OCr.F \\ O \end{matrix}\right)NH_4.$$

Wie aus diesen Symbolen ersichtlich, ist am Zentrumatom eine Koordinationsstelle frei, an welche die Anlagerung erfolgt. Wie bei den Oxyden ein Gegensatz zwischen säurebildenden und basenbildenden besteht, so existieren auch zwischen Fluoriden, Chloriden etc. analoge Unterschiede. Bei den Sauerstoffsalzen tritt überwiegend die plane Koordinationszahl 4, bei den Halogensalzen (Haloiddoppelsalze) oft auch die räumliche 6 auf. Nicht immer entstehen die Endtypen, wie sich z. B. in der Reihe $HgCl_2 + RCl = (HgCl_2)R$, $HgCl_2 + 2RCl = (HgCl_4)R_2$, $HgCl_2 + 3RCl = (HgCl_5)R_3$ zeigt. Auch die Halogenverbb. geben durch Anlagerung Polymere, die analoge Verbb. geben, wie die einfachen Halogenide, z. B.:

$$\begin{matrix} Cl \\ Cl{\cdot}Au \\ Cl \end{matrix} + \begin{matrix} Cl \\ ClAu \\ Cl \end{matrix} = \begin{matrix} Cl\ Cl \\ ClAu.ClAu \\ Cl\ Cl \end{matrix}; \quad \begin{matrix} Cl\ Cl \\ ClAu{\cdot}ClAu \\ Cl\ Cl \end{matrix} + ClR = \begin{matrix} Cl\ Cl \\ ClAu{\cdot}ClAu{\cdot}ClR \\ Cl\ Cl \end{matrix}$$

Durch Anlagerung ungleichartiger Verbb. erster Ordnung, z. B. eines Sulfids u. Chlorids, eines Jodids und Nitrids entstehen ebenso Verbb., die in ihrer Konstitution einander entsprechend, in ihren Eigenschaften von den reinen, vollkommen dissociierenden Salzen bis zu den eindeutigen Molekülverbb. (Hydrate, Metallammoniake) sich abändern. Hiernach lassen sich also anscheinend überhaupt nicht in Beziehung zu einander stehende Verbb. unter einem einheitlichen, allgemeinen Gesichtspunkt betrachten. Aus Analogie der Prozesse:

$$\begin{matrix} O \\ OS \\ O \end{matrix} + OH_2 = \begin{matrix} O \\ OSOH_2 \\ O \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} Cl \\ \diagdown \\ Cu \\ \diagup \\ Cl \end{matrix} + 2OH_2 = \begin{matrix} Cl \quad OH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ Cu \\ \diagup \quad \diagdown \\ Cl \quad OH_2 \end{matrix}$$

folgt, z. B., daſs prinzipiell die Auffassung von $CuCl_2.2H_2O$ als eine S. gerechtfertigt ist, und hieraus ergiebt sich die Möglichkeit einer elektrolytischen Dissociation in das negative Cl_2CuOH_2OH und das positive H. Derartige Auffassung würde im Einklang stehen mit der stark sauren Rk. von wss. Metallsalzlagg.; basische Salze würden als Salze von SS. wie $CuCl_2.2H_2O$ erscheinen, ebenso die Verbb. von Alkoholen, Äthern etc. mit Halogensalzen. Als Beispiele der zweiten Klasse erörtert Vf. auf der besprochenen Grundlage die Konstitution der Krystallwasser haltigen einfachen und Doppelsalze ausgedrückt durch Symbole, wie:

$$\left(Cr\begin{matrix} F_5 \\ OH_2 \end{matrix}\right)Co + 6\,aq.; \quad \left(\begin{matrix} O \\ VF_4 \\ OH_2 \end{matrix}\right)Zn + 6\,aq.$$

und der Metallammoniakverbb. (vergl. **95**. I. 586). W. und NH_3 sind in besonders grofsem Umfange befähigt, durch Einlagerung sich am Aufbau komplexer Moleküle zu beteiligen; ihnen reihen sich dann weiter an substituierte Amine, Alkohole, Äther, Sulfide, Phosphine etc. (Z. Anorg. Ch. **9**. 382—417. 15/8. [25/5.] Zürich.)
SCHMITZ-DUMONT.

H. Köppe, *Bemerkungen zu Hedin's Abhandlung: „Über die Bestimmung isosmotischer Konzentration durch Zentrifugieren von Blutmischung"*. Die von HEDIN (S. 147) angegebenen Abweichungen in den Werten des Dissociationskoeffizienten, die nach HEDIN's u. des Vfs. Methode im Hämatokrit erhalten wurden, beeinflussen nicht die allgemeine Thatsache, dafs die Beziehungen zwischen Salzlsgg. und dem Volum der roten Blutscheiben in denselben den Gesetzen des osmotischen Druckes folgen. Die absoluten Zahlenwerte haben so lange keine Bedeutung, als noch nicht alle Bedingungen erkannt sind, durch welche die nach dieser Methode erhaltenen Resultate beeinflufst werden. (Z. Physik. Chem. **17**. 552—53. 26/7. Giefsen.) BODL.

J. J. van Laar, *Zur Berechnung der Lösungswärme aus der Löslichkeit.* RUDOLPHI hat (S. 346) die wirkliche Lösungswärme L eines Salzes aus der Dissociationswärme Q und der Lösungswärme des undissociierten Salzes W nach der Formel:

$$L = Q \times \alpha + W$$

berechnet, während die Formel heifsen mufs:

$$L = Q \frac{\alpha}{2 - \alpha} + W.$$

Aufserdem hat RUDOLPHI zur Berechnung von W eine für Elektrolyte nicht gültige Formel angewandt. Der Vf. entwickelt nochmals seine früher für diese Berechnungen aufgestellten Formeln und berechnet aus ihnen, sowie aus einer Formel von VAN'T HOFF und einer vom Vf. modifizierten Formel die Lösungswärmen der fünf von RUDOLPHI untersuchten Silbersalze (vgl. JAHN, nachst. Ref.). (Z. Physik. Chem. **17**. 545—49. 26/7. Middelburg.) BODLÄNDER.

Hans Jahn, *Berichtigung.* In der Arbeit von RUDOLPHI ist (S. 346) zur *Berechnung der Lösungswärme* des undissociierten Salzes eine falsche Formel angewandt worden. Die wirklichen Lösungswärmen betragen nach Korrektion dieses Fehlers für Silberacetat —4,45 Kal., für Silberpropionat —5,13 Kal., für Silberbutyrat —4,41 Kal. und für Silbervalerat —4,18 Kal. bei 25° (vgl. VAN LAAR, vorst. Ref.). (Z. Physik. Chem. **17**. 550—51. 26/7. Berlin.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

D. Albert Kreider, *Die Darstellung der Überchlorsäure und ihre Anwendung zur Bestimmung des Kaliums.* (Z. Anorg. Ch. **9**. 343—48. — C. **95**. II. 280.) HESSE.

William Crookes, *Über die Spektra des Argons.* Die Mitteilung enthält den ausführlicheren Bericht über des Vfs. Unterss., über welche schon (**95**. I. 468) berichtet worden ist. (Philos. Trans. **186 A** 242—55.; Chem. News **72**. 66—69. 9/8.)
BODLÄNDER.

Watson Smith, *Einige Reaktionen von Ammoniumsalzen.* Zu den Angaben von HODGKINSON und BELLAIRS (S. 209) über die Einw. von Metallen auf geschm. Ammoniumsulfat und -nitrat bemerkt der Vf., dafs Ammoniumsulfat überhaupt nicht schmilzt, sondern beim Erhitzen Ammoniak abgiebt und fast reines geschmolzenes Monoammoniumsulfat hinterläfst. Es kam also bei den Verss. von HODGKINSON u. BELLAIRS nicht die Einw. des neutralen, sondern des sauren Salzes zur Geltung.

Erhitzt man das Salz in einer Atmosphäre von NH_3, so wird es unter Bildung neutralen Salzes fest, schmilzt aber sofort wieder unter Abspaltung von NH_3, wenn man das Einleiten des letzteren unterbricht. Bei 430—450° wirkt NH_3 reduzierend auf das saure Ammoniumsulfat:

$$3NH_4.HSO_4 + NH_3 = 2NH_3 + 3SO_2 + 6H_2O + N_2.$$

Ammoniumnitrat schmilzt als solches, ohne vorher in saures Salz verwandelt zu werden, spaltet aber bei der Erhitzung gleichzeitig NH_3 und HNO_3 ab. Die Wrkg. auf die Metalle rührt nicht von dem geschmolzenen Nitrat, sondern von der entstandenen HNO_3 her. (J. Soc. Chem. Ind. **14**. 629—31. 31/7. London Section. [17/6.] Bodländer.

L. M. Dennis, *Über krystallisiertes Aluminiumchlorid.* Durch Einleiten von trockenem HCl-Gas in eine konz., in einer Kältemischung befindliche wss. $AlCl_3$-Lsg. wird $AlCl_3.6H_2O$ in feinen, weifsen Krystallen abgeschieden, zieht an feuchter Luft W. an, verliert über konz. H_2SO_4 kein W.; läfst sich durch Erhitzen in einem Strom trockenen HCl-Gases nicht ohne Zers. wasserfrei machen. Die von A. Gill untersuchten Krystalle sind hexagonale Prismen zweiter Ordnung, begrenzt von Rhomboëderflächen. Eine konz. Lsg. von $AlCl_3$ mit konz. HCl versetzt, scheidet die gleiche Verb. in sehr kleinen Krystallen aus. (Z. Anorg. Ch. **9**. 330—41. 15/8. Cornell Univ. Ithaka. N.-Y.) Schmitz-Dumont.

F. W. Schmidt, *Über einige cyanhaltige Doppelsalze des Silbers und Quecksilbers.* $Hg(CN)_2.AgNO_3.2H_2O$, weifse Kryställchen, scheidet sich aus auf 2% 10%ig. $AgNO_3$-Lsg. zu k. konz. $Hg(CN)_2$-Lsg. (schon von Rose beobachtet), explodiert fulminiert es; in verd. Lsg. findet keine Ausscheidung statt, desgleichen bei Gegenwart geringer Mengen freier HNO_3. — Einw. von $AgNO_3$ auf Quecksilbercyanidammoniak liefert je nach der auf die Hg-Lsg. wirkende Menge $AgNO_3$ Ndd. von verschiedener Zus.; bei Rk. von 0,3—1,2 Teilen 10%iger $AgNO_3$-Lsg. auf 1 Teil kalt gesättigter ammoniakal. $Hg(CN)_2$-Lsg. fällt reines AgCN; mit weiter zunehmenden Mengen Ag-Lsg. treten in dem pulverigen, weifsen Nd. wachsende Mengen Hg auf; bei 1,5 Teilen Ag-Lsg. auf 1 Teil Hg-Lsg. hat der Nd. die Zus. $Hg(NO_3)(OH).20Ag_2O.5Ag_2O.7H_2O$, schliefslich bei 5 Tln. Ag-Lsg. auf 1 Tl. Hg-Lsg. die Zus. $Hg(CN.Hg(NO_3)OH.10AgCN$. Diese Erscheinung ist ein Beweis für die Richtigkeit der Vermutung A. Reychler's (**95**. I. 948), dafs bei Metallammoniaksalzen die dissociierende Wirkung des Wassers durch die des NH_3 unterstützt wird. Die Dissociation des $HgCy_2$ in ammoniakalischer Lösung erklärt auch die energische Wirkung dieser Lösung auf Metallsulfide (**94**. II. 300). — $Hg(NO_3)OH.AgCN.2H_2O$ scheidet sich in schönen Krystallen aus nach Zusatz 10%iger Lösung zu verdünnter, HNO_3 bis zu saurer Reaktion versetzten Quecksilbercyanidammoniak-Lösung. Das Salz fulminiert beim Erhitzen. — $2Hg(NO_3)OH.2AgCN.4Ag_2O.3CN.NH_4$, scheidet sich in prachtvoll schimmernden, seideglänzenden Blättchen aus beim Vermischen ammoniakal. $HgCy_2$-Lsg. mit ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg., es mufs zur Vermeidung von Zers. in trockener NH_3-Atmosphäre getrocknet werden, fulminiert schwach beim Erhitzen. — $4Hg(CN)OH.3AgCN.2Ag_2O.CN.NH_4.{}^1/_2H_2O$, gelblicher, pulveriger Nd., fällt aus auf Zusatz von ammoniakal. Ag_2O-Lsg. zu ammoniakal. $HgCy_2$-Lsg., scheidet sich unzers. in NH_3-Gas, brennt beim Erhitzen ruhig ab. — Vf. beschreibt genau die angewandten analytischen Methoden, hervorgehoben sei daraus die *Ag-Bestimmung*. Das gefällte AgCl wird durch Dekantieren ausgewaschen, durch Einwirken von gelbem Schwefelammon (etwa 5 Min.) in Ag_2S übergeführt, dieses auf das Filter gebracht und durch Glühen im Porzellantiegel in Ag verwandelt gewogen. Die Beleganalysen dieses Verf. zeigen sehr gute Übereinstimmung.

Vf. bemerkt hieran anschließend, daß aus wss. oder alkoh. Lsg. von KJ_3 durch $AgNO_3$ ein schwarzbrauner Nd., annähernd der Formel AgJ_3 entsprechend erhalten wurde; hiernach ist die Existenz einer Trijodwasserstoffs., $\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\!\!>\!JH$, zu vermuten. J in eine sehr verd. Lsg. von Ag-Nitratammoniak eingetragen, giebt einen weißen, flockigen Nd., der vielleicht unterjodigsaures Ag ist; beim Trocknen wird er gelb unter Bildung von AgJ, durch alkoh. J-Lsg. scheint er in AgJ_3 verwandelt zu werden. (Z. Anorg. Ch. **9**. 418—33. 15/8. [21/6.].) SCHMITZ-DUMONT.

R. Lorenz, *Über die beiden Modifikationen der Zinnsäure.* Die Auffassung der a-(Ortho-)-Zinns. und der b-(Meta-)-Zinns. analog der Ortho- und Metakiesels. als $Sn(OH)_4$, bezw. $SnO(OH)_2$ ist nicht zulässig, da sowohl nach den älteren Analysen von FREMY, WEBER, GRAHAM, SCHAFFNER und TSCHERMAK als nach neuen Verss. des Vfs. beide Modifikationen je nach Art der Trocknung der Formel $Sn(OH)_4$ und $SnO(OH)_2$ entsprechenden Wassergehalt aufweisen; über H_2SO_4, sowie in höheren Temperaturen verlieren beide Modifikationen gleichmäßig ihr W. und gehen beim Glühen in SnO_2 über. Es sind demnach zwei Modifikationen zu unterscheiden, die sich chemisch verschieden verhalten, aber beide in jedem Hydratationsgrade existieren. Vf. stellt ausführlich alle Eigenschaften der beiden Modifikationen vergleichend zusammen und bestätigt durch eigene Verss. die 1859 gemachte Angabe LÖWENTHAL's, daß in wss. $SnCl_4$-Lsg. allmählich eine Umwandlung vor sich geht, daran erkenntlich, daß mit zunehmendem Alter der Lsg. zunehmende Mengen derselben erforderlich sind, um eine und dieselbe Menge K_4FeCy_6 zu binden. Vf. erklärt dies durch Abnahme der Zinnionen, möglicherweise hervorgerufen durch Übergang der elektrolytischen Dissociation der $SnCl_4$-Lsg. in hydrolytische Dissociation.

Während $SnCl_4$-Lsgg. sich unter Umständen jahrelang klar halten, trüben sich $SnBr_4$-Lsgg. stets nach einiger Zeit und setzen $Sn(OH)_4$ ab. Mit Hilfe des Thonfilters von PUKALL konnte Vf. aus den trübe gewordenen Lsgg. klare Filtrate erhalten; durch Bestimmung des Sn in diesen Filtraten wurde die successive Umwandlung der als Auflösung von a-Zinns. in HBr anzusehenden wss. $SnBr_4$-Lsg. zu b-Zinns. verfolgt. Vf. vermutet, daß neben der Umwandlung:

$$SnBr_4 + 4H_2O = 4HBr + Sn(OH)_4$$

noch Nebenrkk. eintreten. (Z. Anorg. Ch. **9**. 369—81. 15/8. [24/5.] Chem. Laborat. Univ. Göttingen.) SCHMITZ-DUMONT.

R. Lorenz, *Über die Darstellung von Zinntetrabromid in großen Quantitäten.* Ein dem darzustellenden Quantum entsprechend gewählter Kolben, welcher tief unten am Hals ein Destillationsrohr trägt, wird mit 2—3 cm langen, massiven Sn-Stücken beschickt in eine Klammer gespannt; an das Destillationsrohr kann ein Trockenapp. angefügt werden. Dem Kolben wird mittels Korkstopfens ein Scheidetrichter eingefügt, dessen kapillar ausgezogenes Rohr noch im Kolbenhals endigt. Aus dem Trichter läßt man tropfenweise Br zufließen. Die anfangs heftige Rk. ist zuweilen von schwacher Feuererscheinung begleitet. Der Zufluß des Br wird so reguliert, daß die Temperatur zwischen 35° und 59° bleibt. Mit steigender Temperatur verlangsamt sich die Bildung des Bromids; zwischen 201° u. 230° ist die Reaktion nur schwach und unvollkommen. Der im Gang befindliche App. funktioniert von selbst weiter. Ist das Sn ziemlich aufgezehrt, so wird der Trichter durch ein Thermometer ersetzt, der Kolben bei aufsteigender Lage des Destillationsrohres bis zum Sieden des Inhalts erwärmt, wodurch binnen wenigen Minuten überschüssiges Br beseitigt wird u., sobald das Thermometer 201° (K. des $SnBr_4$) zeigt, bei nunmehr absteigender Lage des Destillationsrohres der Inhalt überdestilliert. Das Prod. sd. konstant bei

201°; es muſs in starker Vorlage aufgefangen werden, da schwache durch die A dehnung der erstarrenden Verb. zersprengt werden können. $SnBr_4$ erstarrt zu schö weiſser, prachtvoll krystallisierter Masse. Durch Abgieſsen des zuletzt erstarr Anteils wird das Prod. bequem gereinigt. Aufbewahrt wird es am besten in gu durch Korkstopfen verschlossenen Flaschen. (Z. Anorg. Ch. **9**. 365—68. 15/8. [Chem. Lab. Univ. Göttingen.) SCHMITZ-DUMO

T. K. Rose, *Über die Dissociation des Goldchlorids.* (J. Chem. Soc. Lond 881—905. — C. **95**. II. 478.) ARE

Organische Chemie.

J. Alfred Wanklyn, *Notiz über das Hexylen $C_{12}H_{12}$ und Hexylhydrid C_{12} welche aus Mannit durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure entstehen.* In d der Überschrift vorkommenden Formeln wendet der Vf. das Atomgewicht C an. — Es beträgt für Hexylen aus Mannit $D^{4,8}$. 0,6972 und $D^{45,5}$. 0,6604, für H hydrid ist $D^{16,5}$. 0,6645 u. D^{0}. 0,6759. Durch Extrapolation ergiebt sich für He D^{0}. 0,7017 und somit die Differenz von D^{0}. beider KW-stoffe = 0,0258. Eine g groſse Differenz hat der Vf. auch im D. der um 2H verschiedenen KW-stoff gleicher Anzahl von C-Atomen aus amerikanischem und russischem Petrole funden. (Chem. News **72**. 75. 16/8.) BODLÄN

J. H. van't Hoff u. **H. Goldschmidt**, *Das Racemat von Wyrouboff.* WY BOFF giebt an, daſs oberhalb 0° bei Temperatursteigerung aus dem Doppelra $(C_4H_4O_6NaK.3H_2O)_2$ unter Aufnahme von W. ein Gemisch von Links- und R seignettesalz entstehe. Es wäre dies der erste Fall, wo bei Temperatursteigerun flüssiges Gemisch fest, bei Erniedrigung ein fester Körper flüssig wird. Indes die Angabe von WYROUBOFF nicht richtig. Das WYROUBOFF'sche Salz verhält ganz analog dem Natriumammoniumracemat von SCACCHI (vgl. S. 84). Es e die Bildung des WYROUBOFF'schen Salzes aus Rechts- und Linkstartrat bei Te raturen über —6°, seine Spaltung in die Einzelracemate bei 41° u. die Umwan von Rechts- u. Linkstartrat in die Einzelracemate bei 33°. Interessant ist, daſs WYROUBOFF'sche Salz erst erhalten werden konnte, als ein Krystall desselbe WYROUBOFF eingesandt u. zur Aussaat benutzt war. Dann aber war es unge schwer, das vorher immer spontan entstandene Seignettesalz zu erhalten. Die wandlung des Doppelracemats in die beiden Seignettesalze erfolgt unterhal kryohydratischen Punktes derselben. Der kryohydratische Punkt des WYROU schen Salzes ist —6,33°, der des Gemisches der Seignettesalze —6,40°, die Löslic des Gemisches, also auch beim kryohydratischen Punkte, noch etwas kleiner, a des WYROUBOFF'schen Salzes, so daſs letzteres auch hier noch das stabilere ist Umwandlungstemperatur des WYROUBOFF'schen Salzes in die Einzelracemate t thermometrisch, dilatometrisch und durch die Löslichkeit ermittelt. Es erfolg 41° die Reaktion:

$$(C_4H_4O_6KNa.3H_2O)_2 = 0{,}372\ (C_4H_4O_6K_2.2H_2O)_2 + 0{,}451\ (C_4H_4O_6Na_2)_2 + 0{,}0451\ (100\,H_2O\,.\,5{,}69\ C_4H_4O_6K_2\,.\,2{,}17\ C_4H_4O_6Na_2).$$

Die Umwandlung von Links- u. Rechtstartratgemisch in die Einzelracemate:

$$2C_4H_4O_6KNa.4H_2O\ (r.) + 2C_4H_4O_6KNa.4H_2O\ (l.) = (C_4H_4O_6Na_2)_2 + (C_4H_4O_6K_2.2H_2O)_2 + 10H_2O$$

konnte nur beobachtet werden, solange noch keine Keime des bei der Umwa lungstemperatur beständigeren WYROUBOFF'schen Salzes im Laboratorium vorhand waren. (Z. Physik. Chem. **17**. 505—12. 26/7.) BODLÄNDER

J. Walker und **J. R. Appleyard**, *Äther der Äthantetracarbonsäure.* (J. Chem. Soc. London **67**. 768—74. — C. **95**. II. 478.) ARENDT.

H. J. H. Fenton, *Neue Bildung von Glykolylaldehyd.* (J. Chem. Soc. London **67**. 774—80. — C. **95**. II. 479.) ARENDT.

A. R. Ling und **J. L. Baker**, *Einwirkung von Diastase auf Stärke.* (J. Chem. Soc. London **67**. 702—9. u. 739—46. — C. **95**. II. 438.) ARENDT.

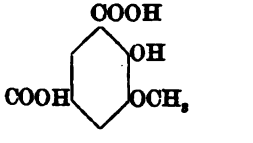
H. T. Brown und **G. H. Morris**, *Über die Isomaltose von C. J. Lintner.* (J. Chem. Soc. London **67**. 709—39. — C. **95**. II. 438.) ARENDT.

J. Walker und **F. J. Hambly**, *Die Umwandlung von Ammoniumcyanat in Harnstoff.* (J. Chem. Soc. London **67**. 746—68. — C. **95**. II. 441.) ARENDT.

Ch. Astre, *Über einige Kaliumderivate des Chinons und Hydrochinons.* In Fortsetzung der früher gemeinsam mit WILLE unternommenen Unters. der Verbb. des Benzochinons mit o-Amidobenzoës. (**95**. I. 874) hat Vf. die Einw. von Kalium auf Chinon u. Hydrochinon studiert. (WILLE und ASTRE haben aufserdem gefunden, dafs auch andere Metalle, Pt, Hg, Ag, Pb, Al, Fe, Zn etc. ähnliche Derivate bilden. Über diese Verbb. soll später berichtet werden.) — *Einwirkung von Kalium auf Chinon in ätherischer Lösung.* Beim Erwärmen einer äther. Lsg. von Chinon mit metallischem Kalium am Rückflufskühler bedecken sich die Metallkugeln mit einer grüngefärbten Verb. Das mehrfach mit wasserfreiem Ä. gewaschene Prod. wird auf Thontellern über H_2SO_4 in einer Wasserstoffatmosphäre getrocknet. Die erhaltene Verb. ist sehr leicht veränderlich, beim Erhitzen auf 100° oxydiert sie sich unter Aufblähen u. unter Verbreitung eines angenehmen, aromatischen Geruches. Beim Berühren mit einem Tropfen einer Minerals. wird das Prod. glühend. Nach der Analyse entspricht die Verb. der Formel $\left(C_6H_3K<\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}\right)_2C_4H_{10}O$. — *Einwirkung von Kalium auf Chinon und Benzollösung.* Es entsteht bei dieser Rk. unter ähnlichen Bedingungen wie vorher eine krystallinische, leicht veränderliche Verb. von der Formel $C_6H_3K\left(\begin{matrix}O & O\\OK & KO\end{matrix}\right)C_6H_4$ (? Der Ref.), welche durch Zusatz von W. in ein blaues, sich bald bräunendes Prod. verwandelt wird. Bei Ggw. einer Spur einer Minerals. entflammt die Verb.

Einwirkung von Kalium auf Hydrochinon in ätherischer Lösung. Es wurde in ähnlicher Weise die leicht veränderliche, an feuchter Luft schnell blau werdende Verb. $C_6H_4<\begin{matrix}OK\\OH\end{matrix}\cdot C_6H_4<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$, also die Doppelverb. von 1 Mol. Monokaliumhydrochinon und 1 Mol. Hydrochinon dargestellt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 326 bis 328. [12/8.*].) HESSE.

A. Fajans, *Neue Vanillinsynthese.* Durch Erhitzen von Natriumguajakolat mit flüssiger Kohlens. auf 120° entsteht o-Guajakolcarbons., auf 180° Guajakoldicarbonsäure von nebenstehender Konstitution. Letztere spaltet beim Erhitzen mit kons. HCl unter Druck CH_3Cl ab und bildet Isonorhemipins. Wird die Guajakoldicarbons. auf 277° erhitzt, so wird aus der zur OH-Gruppe in o-Stellung befindlichen Carboxylgruppe CO_2 abgespalten, und es entsteht *m-Methoxy-p-oxybenzoësäure (Vanillinsäure)*, welche beim Erhitzen mit Chlf. und KOH *Vanillin* bildet. (Ber. Österr. chem. Ges. **17**. 40. 18/8. [23/3.*].) HESSE.



O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle. 35. Abhandlung. Über Phellandren* (mitbearbeitet von **Ad. Herbig**). Das Phellandren ist im reinen Zustande noch nicht erhalten worden, da dasselbe sehr leicht veränderlich ist.

Nur ein krystall. Derivat, das *Phellandrennitrit*, ist bekannt. — *Darstellung von Phellandrennitrit.* Zur Darst. dieser Verb. muſs im Vakuum (nicht bei gewöhnlichem Druck) destilliertes Ausgangsmaterial benutzt werden. 100 g einer phellandrenreichen Fraktion aus ausstralischem Eukalyptusöl werden mit 400 g Lg. verdünnt, in einem hohen Becherglase über verd. H_2SO_4 (37 g konz. H_2SO_4 und doppeltes Vol. H_2O) geschichtet und mittels Tropftrichter in die Schwefels. 230 g 44%iger Natriumnitritlsg. unter Kühlung (Temperatur unter +4° halten) langsam eingetragen. Das sich ausscheidende, in Lg. swl. Phellandrennitrit wird abgesaugt, mit einem Gemisch von Methylalkohol und Ä. verrieben, wieder abgesaugt und mit Ä gewaschen. Die Lsg. des Rückstandes in wenig Chlf. wird bis zur Trübung mit einer Mischung von A. u. Ä. versetzt und die auskrystallisierende M. abgesaugt. Man erhält das Phellandrennitrit dann in weiſsen, haltbaren Krystallen, F. 105°. — Im folgenden werden die aus Linksphellandren (ausstralischem Eukalyptusöl) dargestellten Derivate, deren Drehungsvermögen noch nicht untersucht ist, mit dem Vorzeichen L- (nicht l-), die aus Rechtsphellandren (Bitterfenchelöl) gewonnenen Derivate mit R- (nicht d-) bezeichnet. Es ist ja von vornherein nicht festgestellt, daſs alle Derivate dasselbe Drehungsvermögen haben, wie das Ausgangsmaterial. — *Spaltung des Phellandrennitrits durch Alkali.* Natriumäthylat wirkt auf Phellandrennitrit unter Entw. von N_2O ein, es scheidet sich dabei neben untersalpetrigs. Na eine organische säureartige Substanz aus. Aus den Laugen wird ebenfalls durch H_2SO_4 eine säureartige Verb., $C_{10}H_{15}NO_2$, gefällt, schwerer als W., mit chinonartigem Geruch, K. (Vakuum) 134 bis 138°, mit der von Pesci) dargestellten, als Nitrophellandren angesehenen Verb. physikalisch isomer, chemisch identisch. Das Prod. ist aber kein Nitroprod., die durch Red. entstehenden Basen sind anderer Natur, als Pesci annahm. — *Reduktionsprodukte des Phellandrennitrits.* Durch Reduktion des Spaltungsproduktes oder des Nitrits selbst mit Na und A. entstehen basische und nicht basische Prodd., welche durch Überführung der Base in das oxals. Salz und Ausäthern der Lsg. desselben getrennt werden. — *Keton, $C_{10}H_{18}O$, und Alkohol, $C_{10}H_{20}O$, aus Phellandrennitrit.* In der vorher erwähnten, äth. Lsg. sind Verbb., welche den Geruch der Carvonreihe zeigen, enthalten. Die Hauptfraktion dieser Verbb., K. 210—220°, wurden ins Oxim verwandelt, die nicht ketonartigen Verbb. durch Wasserdampf abgeblasen. Geruch des Destillats nach *Hydrocarveol.* Durch Oxydation der Hauptfraktion mit CrO_3 wurde ein einheitliches Produkt, im wesentlichen *Hydrocarvon*, K_{15}. 90—100°, Oxim, F. 97 bis 99°, erhalten. Semicarbazon, Nadeln, F. 185—187°. Durch Reduktion mit Na u. A. wurde das Hydrocarvon in *Hydrocarveol* verwandelt, K_{12}. 100—104°. — *Base, $C_{10}H_{19}NH_2$, aus Phellandrennitrit.* Die bei der Reduktion des Phellandrennitrits neben Hydrocarvon und Hydrocarveol erhaltene Base ist eine wasserhelle Fl., K. 210—212°, Geruch nach Hydrocarvylamin. — Chlorhydrat, F. 199—204°. Acetylverb., seidenglänzende Krystalle, F. 158—159°. — Harnstoff, F. 201—203°. — Phenylharnstoff, verfilzte Nadeln, F. 185—186°. — *Überführung der Base $C_{10}H_{19}NH_2$ in den Alkohol $C_{10}H_{20}O$ und in das Keton $C_{10}H_{18}O$.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf die Lsg. des Chlorhydrats der Base entstand ein A. vom Geruch des Hydrocarvols, welcher durch Oxydation ein Keton bildete, dessen Oxim den F. das Aussehen des vorher beschriebenen Ketoxims zeigte, desgl. das Semicarbazon.

Durch Reduktion des Phellandrennitrits entstehen also hydrierte Verbb. der Carvonreihe, u. zwar sind diese jetzt erhaltenen Verbb. die aktiven Modifikationen der früheren inaktiven Verbb. Durch Vereinigung der R- und L-Verbb., welche aus Rechts- und Linksphellandren erhalten wurden, entstehen die racemischen Verbb., welche genau dieselben Eigenschaften haben, wie die aus Carvenon gewonnenen hydrierten Körper der Carvonreihe (vgl. S. 117).

Zur Konstitution des Phellandrens. Durch vorstehende Unters. ist bewiesen, daſs Phellandren und Carvenon dieselbe Atomgruppierung besitzen müssen, und daſs

eine Äthylenbindung des Phellandrens sich an dem Carbonylkohlenstoffatom des Carvons befinden muſs. — Phellandren ist wahrscheinlich ein wahres Hydrocymol, denn sein Dibromid bildet bei Einw. von alkoh. KOH leicht Cymol. — Phellandrennitrit ist dimolekular. — Es ist noch nicht sicher festgestellt, ob Phellandren eine oder zwei doppelte Bindungen enthält. (LIEBIG's Ann. **287**. 371—84. 24/8. [15/7.] Göttingen. Univ.-Lab.) HESSE.

Americo Andreocci, *Über die vier santonigen Säuren.* Vf. faſst in einer sehr ausführlichen Arbeit die Resultate und Daten aller seiner bisherigen Arbeiten (vgl. S. 123 und 161, ferner **95**. I. 431. 786. 885 und 1069, und **94**. I. 50 u. 277, endlich **93**. II. 213. 59. 214. 280 u. 585) zusammen. Die Arbeit eignet sich nicht zu einem kurzen Referate, und muſs daher wegen der Einzelheiten auf das Original verwiesen werden. (Gaz. chim. ital. **25**. I. 452—568. 18/7. [21/5.].) FROMM.

A. C. Chapman, *Einige Derivate des Humulens.* (J. Chem. Soc. London **67**. 780—84. — C. **95**. II. 494.) ARENDT.

T. H. Pearmain und **C. G. Moor**, *Über verfälschtes Sandelholzöl.* Als reines Sandelholzöl wurde ein Gemisch von Ricinusöl mit einem nicht näher charakterisierten unverseifbaren Öl verkauft. Das Gemisch zeigt folgende analytischen Zahlen: $D^{15,5}$. 0,9633, Jodzahl 88,0, Unverseifbares 5,0%, VALENTA's Trübungspunkt 100°, mischbar mit Eg. und mit 3 Volumen 90%ig. A., Verseifungszahl 170, Polarisation (100 mm, 15,5°) +8,0, Bromzinnprobe: hellgrün, Fettsäuren: E. 0°, F. 13°, Jodzahl 90,1. Da *Sandelholzöl* meist mit *Cedernholzöl* verfälscht wird, so haben Vff. einige chemischen und physikalischen Daten notorisch reiner Öle ermittelt:

Bezeichnung	Herkunft	$D^{15,5}$.	Jodzahl	Polarisation 100 mm 15,5°	VALENTA's Probe 84%ig. Säure Grade	Bromzinnprobe
Sandelholzöl I.	Indien	0,9815	226,0	—13,84	60	blutrot
„ II.	„	0,9792	225,0	—15,21	50	„
„ III.	„	0,9798	246,5	—15,55	52	„
„ IV.	„	0,9792	244,1	—15,70	47	„
„ V.	„	0,9840	215,3	—19,53	—	„
„ VI.	Australien	0,9496	239,5	+ 6,19	50	„
Cedernholzöl I.	„	0,9819	200,4	—39,0	>100	purpurrot
„ II.	„	0,9840	241,5	—26,0	„	„
„ III.	„	—	—	—30,0	„	„

(Analyst **20**. 174—75. [5/6.*] London.) HEFELMANN.

Physiologische Chemie.

R. Otto, *Zur Kenntnis des Säuregehaltes der Rhabarberstiele.* Die Arbeit bringt aufser dem früher (**95**. I. 963) hierüber Mitgeteilten folgende Zahlen zur Charakteristik der aus Rhabarberstielen gepreſsten Säfte: Sterilisierte Säfte enthielten 3 bis 4 Wochen nach der Pressung in 100 ccm 1,3333—1,6482 g Gesamts. (berechnet als Apfels.); 0,3384—0,3510 g lösliche Oxalate (berechnet als Oxals.); 1,438—1,828 g Gesamtzucker nach der Inversion (berechnet als Invertzucker). Diese Zahlen sind für Gesamts. und Oxals. etwas niedriger als bei den nicht sterilisierten Säften. (Apoth.-Ztg. **10**. 549. 10/8. Pomolog. Inst. Proskau.) SCHMITZ-DUMONT.

F. Hundeshagen, *Über jodhaltige Spongien und Jodospongin.* In tropischen u. subtropischen Hornschwämmen fanden sich folgende enorme J-Mengen: Luffaria, cauliformis 8—10% (im Horngerüst); Aplysina compressa 9—10%; Verongia plicifera 11—14%, in der eingetrockneten Fleischmasse 10%. Überdies enthielten sämtliche 1—2% Br und Cl, alle drei Halogene in organischer Bindung. Stelospongos und Cacospongia zeigten gleichfalls hohen J-Gehalt. Euspongia (Badeschwamm), Euchalina, Chalinopsis und ähnliche enthielten nur unbedeutend J. Im allgemeinen sind bei verschiedenen Spezies derselben Familie die in tropischen Meeren lebenden reich an J; der gleiche Gegensatz findet sich bei Tangen, die des Golfes von Mexiko weisen dreimal höhere Mengen J auf, als die der Irrländischen Küste. Vf. konnte aus der Hornmasse der genannten Schwämme jodorganische Spaltungsprodd. in Form unl. Metallsalze isolieren, jedoch zu keiner einheitlichen Verb. gelangen. Aus den erhaltenen Zersetzungsprodd. folgt, daſs jodierte Amidoss., Jodamidofettss. oder Jodtyrosine vorliegen. (DRECHSEL in Bern hat aus Seetieren eine Jodamidofettsäure krystallisiert erhalten.) Der natürliche jodorganische Komplex würde demnach ein jodiertes sponginähnliches Albuminoid sein, vom Vf. *Jodospongin* genannt.

Die technische Gewinnung von J aus den Jodospongien könnte von Wichtigkeit werden, wenn es gelänge, diese wenig verbreiteten und sehr langsam wachsenden Arten in flachen, ruhigen Meeresbecken massenweise zu züchten. (Z. Angew. Ch. **1895**. 473—77. 15/8. [10/5.*].) SCHMITZ-DUMONT.

Heinrich Steil, *Läſst sich durch mechanische Auslese des Fettes Fleisch von bestimmtem Nährwert gewinnen?* Eine Reihe von Fettbestimmungen verschiedenen Fleisches wurden zu dem Zwecke ausgeführt, um festzustellen, ob man für den Fettgehalt des Fleisches derselben Muskeln derselben Tiergattung zuverlässige Mittelzahlen erhalten und bei Stoffwechselverss. benutzen kann, oder ob in jedem Falle der Fettgehalt bestimmt werden muſs. Es wurden bei den Analysen ca. 10 g von Fett sorgfältig frei präparierten Fleisches mit Pepsinsalzs. 1—3 Tage bei 38—40° digeriert (s. obiges Ref.), die Fl. filtriert und mit Ä. im Scheidetrichter erschöpft, das Filter im SOXHLET'schen App. extrahiert und die äther. Extrakte vereint abdestilliert. Der Rückstand wurde nach dem Trocknen im Exsikkator gewogen. Es wurden so verschiedene Werte erhalten, und zwar beim Kuhfleisch für den Musculus Rectus 1,02; 0,98; 1,19; 0,82; 0,84; 1,00%; für den Musculus Glutäus 0,83; 0,81; 0,82; 0,80; 2,44; 2,42; 1,96; 1,80%; für den Musculus Pectoralis 1,00; 0,98; 3,37; 3,30; 0,88; 0,85; 0,90; 0,98; 1,00; 2,33; 2,23%. — Bei der Verdauung des Fleisches hinterblieb stets ein Rest, und zwar 0,5—1% (Nucleïne? Ref.). (PFLÜGER's Arch. **61**. 343—58. [11/8.] Bonn. Physiolog. Inst.) SIEGFRIED.

Virgilio Ducceschi, *Über die Bluteiweiſsstoffe des Hundes im Verhältnis mit den Folgen der Schilddrüsenexstirpation.* Vf. hat beim Hunde die Eiweiſsstoffe des Serums nach der Exstirpation der Schilddrüse bestimmt und gefunden, daſs in der den Krämpfen vorhergehenden Zeitperiode die prozentuale Menge der Serumalbumine steigt, die der Globuline fällt. Während der Krämpfe ist die Menge der Globuline vermehrt, die der Albumine vermindert, ebenso ist der Gesamteiweiſsgehalt herabgesetzt. Hieraus wird geschlossen, daſs infolge der Schilddrüsenexstirpation der Stickstoffwechsel herabgesetzt wird, wodurch vielleicht im Blute einige Prodd. von unvollständigen oder abnormen Spaltungsprozessen der stickstoffhaltigen Substanzen zurückbleiben, die als Ursachen der Cachexia strumipriva zu betrachten sind.

Die ausführliche Mitteilung dieser Verss. soll im Sperimentale von Florenz erfolgen. (Centr.-Bl. f. Physiol. **9**. 359—60. 10/8. [26/7.] Florenz.) SIEGFRIED.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Thomas B. Osborne, *Die chemische Natur der Diastase.* Bei den bisher zur Isolierung der Diastase eingeschlagenen Verff. wird das Prod. durch wiederholte Lsg. in W. und Fällung durch A. gereinigt. Hierbei bleiben aber Kohlehydrate u. Salze bei dem Prod., u. es findet keine Trennung der Eiweifskörper statt. Der Vf. trennte zunächst die Eiweifskörper von den anderen Stoffen durch Sättigung der Auszüge mit Ammoniumsulfat und isolierte die verschiedenen Eiweifskörper, indem die Globuline durch Dialyse, Albumin und Proteosen durch fraktionierte Fällung mit A. getrennt wurden. In den Ndd. und Lsgg., die so von einander getrennt waren, wurde die diastatische Kraft durch Behandlung mit löslicher Kartoffelstärke und Feststellung von deren Reduktionsvermögen nach der Methode von LINTNER ermittelt. Die höchste diastatische Kraft besafs ein Präparat mit 52,50% C, 6,72% H, 16,10% N, 1,90% S, 22,78% O im aschefreien Zustande und 0,66% Asche. Von diesem Präparat verwandelte ein Teil mehr als 2000 Teile lösliche Stärke innerhalb einer Stunde bei 20° in Maltose und eine fernere Menge in Dextrin. Bei 45° ist die diastatische Kraft des in W. klar löslichen Präparates unverändert, bei 50° wird die Lsg. trübe und verliert an diastatischer Kraft, bei 56° koaguliert der Körper. Es ist unwahrscheinlich, dafs die diastatische Kraft nur einem dem Proteïd anhängenden Stoffe zukommt und nicht diesem selbst, da nicht zu erklären wäre, weshalb die anderen, vom Vf. isolierten Eiweifskörper nicht auch das diastatische Ferment mit niederschlügen. Das Präparat verhält sich wie ein Albumin und ist dem von dem Vf. aus Weizen, Roggen u. Gerste abgeschiedenen Leukosin sehr ähnlich. (J. Amer. Chem. Soc. **17**. 587—603. August.) BODLÄNDER.

R. Green, *Der Einfluſs des Lichtes auf Diastase.* Im direkten Sonnenlicht findet eine sehr schnelle Zerstörung der Diastase statt, während bei Anwendung des elektrischen Bogenlichtes eine Abnahme in der diastatischen Wirkung nicht herbeigeführt war. Da die benutzten Glasgefäfse einen grofsen Teil des violetten Spektralbezirkes absorbierten, wurden die Verss. in der Weise wiederholt, dafs die Diastase entweder in Agarhäute oder Quarzgefäfse gebracht wurde. Hierbei übte auch das elektrische Licht einen stärker zersetzenden Einfluſs aus, als in den Glasgefäfsen. Diese Wirkung führt Vf. daher auf die violetten Lichtstrahlen zurück, während das Licht von anderen Farben für die Diastase sich sogar eher etwas günstiger erwies, als die Dunkelheit. Ein weiterer Versuch zeigte schliefslich noch, dafs der in den Gerstenpilzen enthaltene Farbstoff die Diastase vor der zersetzenden Wirkung des Lichtes schützt. (Ann. of Botany **8**. 370—73.; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. [Abtlg. II.] 293.) PROSKAUER.

R. Burri und **A. Stutzer**, *Über Nitrat zerstörende Bakterien und den durch dieselben bedingten Stickstoffverlust.* Die Unterss., über welche Vff. berichten, und über die teilweise bereits referiert worden ist (**95**. I. 96), beziehen sich ausschliefslich auf jene Art der Salpeterreduktion, bei welcher elementarer Stickstoff abgespalten wird (*Salpetervergärung* oder *Salpeterzerstörung*). Dafs bei Ggw. von Nitraten und Nitriten auf Düngerhaufen, wie im Ackerboden Verluste an N_2 eintreten können, haben Verfasser früher (**95**. I. 501) dargethan. Zunächst isolierten Vff. die Nitrat zerstörenden Bakterien aus frischen Pferdefäces, indem sie behufs Wiederholung der WAGNER'schen Versuche als Nährboden ein Gemisch von Leitungswasser mit 5% Pferdefäces und 0,32% $NaNO_3$ benutzten, bezw. ein Dekokt von Pferdefäces unter Zusatz von Chilesalpeter. Es gelang, zwei Bakterienarten als Nitrat zerstörende Organismen zu isolieren, unter deren gleichzeitiger Einw. sich der Reduktionsprozefs

vollzieht. Die eine dieser Bakterienart wird mit Bacterium coli commune als identisch bezeichnet, und es ergab sich die interessante Thatsache, daſs dasselbe in Symbiose auch mit gewissen anderen Bakterien die Fähigkeit besitzt, gröſsere Mengen von Nitraten unter Entw. von freiem N völlig zu zerstören. Ebenso vermochte auch der Typhusbacillus im Vereine mit der zweiten Bacillenart die Salpetergärung durchzuführen. Diese zweite Spezies ist ein obligat aërober Bacillus, der sich von den meisten anderen aëroben Arten dadurch u. a. unterscheidet, daſs ihm trotz des O-Bedürfnisses das Vermögen fehlt, an der Oberfläche der Gelatine eine Kolonie zu bilden, während er auf der Agaroberfläche gut gedeiht. Vielleicht beruht sein Verhalten zur Gelatine darauf, daſs dem Bacillus die nötigen Enzyme mangeln, durch welche er die Gelatine angreift und zur Ernährung tauglich macht. Dieser mit Bact. coli und Bac. typhi in Symbiose beträchtliche Mengen von Nitrat oder Nitrit unter Entwicklung von N zersetzende Bacillus wird als *Bacillus denitrificans I.* bezeichnet. In zweiter Linie wurde aus Stroh ein denitrifizierendes Bakterium getrennt, das für sich allein aus Salpeter N produziert und *Bacillus denitrificans II.* genannt wurde. Dieser Bacillus wächst auf der Gelatineoberfläche und zeigt biologisch und morphologisch charakteristische Eigenschaften.

Die chemisch-physiologischen Verss. mit den genannten Bakterien erstreckten sich zunächst auf ihr Verhalten gegen die künstliche Nährlsg. von Giltay u. Aberson, die im Liter W. 2 g KNO_3, 2 g Dextrose, 2 g $MgSO_4$, 5 g Citronensäure, 2 g Kaliumphosphat, 0,2 g $CaCl_2$ und 2 Tropfen Eisenchloridlsg. enthält. In dem Verhalten von Bact. col. + Bac. denitrif. I. einerseits und Bac. denitrif. II. andererseits besteht gegen obige Lsg. ein groſser Unterschied. Letztere Art entwickelt sich und vergärt den Salpeter gerade wie in Nitratbouillon, die beiden symbiotischen Arten für sich vergären nicht nur keinen Salpeter, sondern entwickeln sich überhaupt nicht in der gewohnten Zeit. Für letztere ist beim Zusammenleben die Grenze des Zusatzes von Salpeter, welcher innerhalb zehn Tagen völlig vergären soll, bei 5—6 g pro Liter Bouillon schon erreicht; ungefähr das gleiche gilt für den Bac. denitrif. II. Während der Gärung entstehen so groſse Mengen freien Alkalis, daſs die gärungshemmende Wirkung, wie sie in den Kulturen mit höherem Nitratgehalte konstatiert wurde, sich ungezwungen darauf zurückführen läſst; dies lieſs sich auch durch Verss. an Nährböden mit wachsendem Alkaligehalt direkt feststellen. Bei den symbiotisch reduzierenden Arten zeigte sich schon bei ca. 0,03% freier Phosphorsäure in der Nitratbouillon eine gärungshemmende Wirkung, und bei 0,06% P_2O_5 war fünf Tage nach der Impfung noch keine Gärung eingetreten; Bacillus denitrif. II. hatte bei Säuremengen von 0,008—0,06% P_2O_5 in gleicher Weise schnell Gas entwickelt und alles Nitrat zerstört, hier war mehr als die doppelte Menge P_2O_5 zur Unterdrückung der Salpetergärung notwendig, als bei Bac. coli + Bac. denitrif. I. Viel stärker als P_2O_5 wirkte Schwefels., die bei dem symbiotischen Gemenge bereits bei 0,04% SO_3 nicht nur die Gärung, sondern überhaupt das Wachstum unterdrückte, bei 0,06% das gleiche beim Bacillus denitrif. II. bewirkte.

Quantitative Gärverss., die mit gewissen Schwierigkeiten bei dem symbiotischen Bakteriengemenge verbunden waren, weil Vff. als Nährmedium eine Peptonfleischbouillon zu verwenden gezwungen waren, werden nur vom Bac. denitrif. II. auf der oben angegebenen Nährsalzlsg. mitgeteilt. Der genannte Mikroorganismus vermochte bei Wachstum in dieser Lsg. binnen 2—3 Tagen den fünften Teil des vorhandenen Salpeterstickstoffs in organisch gebundenen N überzuführen; Amidoverbb. konnten in erheblicher Menge nicht nachgewiesen werden. Von dem Nitrat-N wurden einmal 79,5%, das andere Mal 82,7% als elementarer N aufgefangen; CO_2 war in den Gasen nicht nachzuweisen.

Die Verss. über die anaërobe Züchtung der besprochenen Bakterien führte zu nachstehenden Resultaten: 1. Bei völligem Abschlusse von Sauerstoff findet in nitrat-

haltiger Nährlsg. durch Bac. denitrif. I. + Bact. coli keine Entw. von N_2 statt; das Nitrat verschwindet hingegen vollständig, und der Nitrat-N_2 findet sich gröfstenteils als Nitrit-N_2 wieder. — 2. Bei sehr beschränktem Luftzutritte kann sich Bacillus denitrif. I. so weit entwickeln, dafs mit Bact. coli zusammen $NaNO_2$-Gärung unter N-Entw. eingeleitet wird. Einmal im Gange, nimmt dieselbe den normal schnellen Verlauf. Bac. denitrif. I. zehrt in diesem Falle wohl von einem Teile des disponibel gewordenen Nitrat-O_2. — 3. Bei reichlichem Luftzutritt vergärt Bac. denitr. I. + Bact. coli den Salpeter in normaler Weise; unter der gleichen Bedingung wird die Gärwirkung von Bac. denitrif. II. gehemmt oder ganz aufgehoben. — 4. Bei völligem Luftabschlufs vergärt Bacillus denitrificans II. den Salpeter in gewöhnlicher Weise. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 1. [II. Abtlg.] 257—65. 350—64. 392—98. 422 bis 432. Landw. Vers.-Stat. Bonn.) PROSKAUER.

Albert Thorpe, *Ein neuer Bakterienfarbstoff.* Aus einem durch Bacterium brunneum in Fäulnis versetzten Maisaufguſs wurde ein in A., Ä. und Chlf. l., in W. und CS_2 unl. brauner Farbstoff isoliert, der durch SS. zerstört wird. Die Zus. entspricht der Formel $C_{18}H_{14}O_2$. Die alkoh. Lsg. des Farbstoffes gab bei spektroskopischer Unters. keine charakteristischen Absorptionsstreifen. (Chem. News **72**. 82. 16/8.) BODLÄNDER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

E. Herfeldt und **A. Stutzer**, *Untersuchungen über den Gehalt der Kaffeebohnen an Fett, Zucker und Kaffeegerbsäure.* Fett. 125 Pfund Neu-Granada-Kaffee roh = 102,5 Pfund geröstet enthielten vor dem Rösten 16,37 Pfund Fett, nach dem Rösten 15,82 Pfund (= 3% Abnahme); 125 Pfund Java roh = 102 Pfund geröstet enthielten 17,50, bezw. 11,52 Pfund Fett (= 33% Abnahme); 125 Pfund Santos roh = 102 Pfund geröstet enthielten 10,18, bezw. 16,91 Pfund Fett (= 66% Zunahme). Die auffällige Neubildung von Fett in dem geringwertigen Santos während des Röstens beruht, wie die Verseifungszahl anzudeuten scheint, nicht auf Entstehung von KW-stoffen. Jod- und Verseifungszahlen der Fette sind nahezu die des Olivenöles; vor und nach dem Rösten wurden sie gefunden für: Santos J-Zahl 88,9 und 82,4; Verseifungszahl 183 und 188. — — Neu-Granada 85,3 und 86,7, bezw. 185 u. 217. — Java 79,7 und 87,6, bezw. 195 und 169.

Zucker. Die Abwesenheit von Zucker im ungebrannten Kaffee bestätigt sich durch die ausbleibende Rk. des wss. Auszuges mit FEHLING'scher Lsg. u. sein Verhalten im Polarisationsapp. Nach langem Stehen mit FEHLING'scher Lsg. scheidet der wss. Extrakt etwas Cu_2O ab, da aus der Kaffeegerbs. durch das Alkali Zucker abgespalten wird. Zucker ist als Glucosid in der Kaffeegerbsäure enthalten, daraus durch Kochen mit Weinsäure abspaltbar.

Kaffeegerbsäure. Die Bestimmung derselben ist von Interesse, da die Intensität des Aromas im gebrannten Kaffee in gewisser Beziehung zum Gehalt an Kaffeegerbs. steht. Es wurde versucht, dieselbe zu ermitteln durch Bestimmung des daraus durch Kochen mit Weinsäure abspaltbaren Zuckers; es zeigte sich jedoch, dafs der Zucker durch das Alkali der FEHLING'schen Lsg. gröfstenteils zerstört wird, ehe er reduzierend wirkt. Bestimmung als Bromkaffees. nach KUNZ-KRAUSE erwies sich ebenfalls unbrauchbar. (Z. Angew. Ch. **1895**. 469—71. 15/8.) SCHMITZ-DUMONT.

F. Friis, H. Lunde und **V. Storch**, *Sammelbericht über die Rahmsäuerungsmethoden.* Der Bericht stellt eine historische Übersicht über die Entw. der Rahmsäuerungsverff. in Dänemark vor. Während von den auf den dän. Butterausstellungen vorhandenen Buttermarken 1891 4% durch Reinkultur dargestellt waren, war diese Zahl 1894 auf 84% gewachsen.

Der Bericht äufsert sich ferner über Verss., die über die Frage angestellt worden sind, ob die im Handel gehenden sogen. „Reinkulturen“ oder „Normalsäurewecker“ so beschaffen sind, dafs sie in keiner Beziehung die Qualität der Butter verringern. Alle benutzten käuflichen Reinkulturen verhielten sich bei der Prüfung in ihren Wirkungen gleich. Die nach Säuerung mittels derselben erzielte Butter war ebenso fein u. haltbar, wie die Butter, die zur gleichen Zeit aus demselben Rahm und in der nämlichen Molkerei unter Benutzung von Buttermilch aus gut geleiteten Wirtschaften hergestellt war. Die käuflichen Säurewecker büfsten durch Umpflanzen während eines Monats ihre guten Eigenschaften nicht ein. (32. Beretn. fra du kgl. Veterin. og Landbohojskol. Lab. for landökon. Forsög. Kopenhagen 1895; Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **1**. [Abtlg. II.] 440—41.) PROSKAUER.

T. H. Pearmain und **C. G. Moor**, *Über verfälschten Kaffee.* Die Probe hatte folgende Zus.:

Wasser	Fett	Asche	Unl. Asche	N
3,2	12,3	3,4	0,7	2,7.

Die filtrierte 10%ige Lsg. zeigte D. 1,0095, wie eine gleich konz. Lsg. echten Kaffees. Caffeïn war nicht nachzuweisen. U. Mk. ergab sich die Ggw. von Eichelmehl durch die Form der Stärkezellen und der Spiralgefäfse der Zellmembran. Das Gemisch bestand aus erschöpftem Kaffee und Eichelmehl. (Analyst **20**. 176. [5/6.*] London.) HEFELMANN.

Fälschungen *in Belgien.* Weinessig, entnommen von einem Armeelieferanten, stellte sich heraus als Essig aus Bier, er enthielt im Liter 21,687 g Zn-Acetat, welches aus dem Aufbewahrungsgefäfs stammte. (Rev. intern. falsific. **8**. 199.) SCHMITZ-D.

Medizinische Chemie.

A. Charrin, *Der Einfluſs der Toxine auf die Nachkommenschaft.* Die neugeborenen Kinder infektionskranker (tuberkulöser, scharlachkranker etc.) Frauen sind im Wachstum gehindert. Infolge ungenügender Assimilation ist die Stickstoff- und Phosphorsäureausscheidung im Harne vermehrt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 266—68. [29/7.*].) SIEGFRIED.

Oechsner de Coninck, *Über die Ausscheidung von Kalk bei Rachitiskranken.* Wie früher MgO, so wird im Harn von Rachitiskranken folgende Ausscheidung von CaO gefunden:

Menge des Urins	MgO pro Liter	CaO pro Liter
200 ccm	0,015	0,1318
250 „	0,014	0,1123
200 „	0,013	0,1000
300 „	0,011	0,0940
400 „	0,009	0,0890.

Die Ausscheidung von CaO fällt beständig, zugleich mit der Menge des MgO. Aus der starken Ausscheidung von CaO, während die des MgO schwächer ist, schliefst Vf., dafs in den Knochen rachitischer Kinder ein teilweiser Ersatz des CaO durch MgO stattfindet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 262—63. [29/7.*].) HESSE.

Guérin und **Macé**, *Über das Diphtherieantitoxin.* Diphtherieserum vom Pferde wurde mit dem zehnfachen Volum 95%ig. A. versetzt. Nach 14 Tagen wurde filtriert und der Rückstand mit A. gewaschen, die alkoh. Fll. mit einem geringen Zusatze von Weins. auf dem Wasserbade bis zur völligen Trockne eingedampft. Der Rück-

stand wurde in wenig W. gel. und nach Zusatz von etwas Kalkwasser im Vakuum eingedampft und mit A. extrahiert. Nach Eindunsten dieses alkoh. Filtrates wurde der verbleibende Rückstand in wenig mit Salzs. schwach angesäuertem W. gel., gab verschiedene Alkaloidrkk., zeigte sich aber, subkutan eingespritzt, als völlig unwirksam gegen das Diphtheriegift.

Hingegen war ein wss. Extrakt der im Vakuum getrockneten u. fein gepulverten Alkoholfällung sehr wirksam. Vf. glaubt deshalb, dafs die wirksame Substanz des Diphtherieserums ein l. Ferment sei. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 311. [5/8.*].)

SIEGFRIED.

Répin, *Über die Absorption des Abrins durch die Schleimhäute.* Nach EHRLICH (**92**. I. 46. 225) genügt vom Abrin 0,1 mg, subkutan injiziert, um ein Meerschweinchen in 2—3 Tagen zu töten, wogegen fast die 100-fache Dosis davon gegeben werden mufs, wenn man bei den Tieren durch Verabreichung per os den Tod herbeiführen will. Vf. suchte die Ursache dieser verschiedenen Wirkung festzustellen u. fand folgendes: Das Abrin erwies sich als ein schwer dialysierbarer Körper; selbst nach 40 Sdn. war nur ein so kleiner Teil von 25 mg Abrin durch die Membran hindurchgegangen, dafs ein Tier bei subkutaner Injektion des eingedampften Dialysates am Leben blieb. Die Verss. über das Schicksal des Abrins, welche durch Kontrollverss. mit Jequerity verglichen wurden, wenn dasselbe per os einverleibt wurde, führten zu keinem endgültigen Resultate. Deshalb wurde die Absorptionsfähigkeit des Giftes durch die Konjunktivalschleimhaut studiert, wobei es sich herausstellte, dafs dasselbe durch diese nicht diffundiert, sondern von ihr zurückgehalten wird. Vf. nimmt an, dafs sich die Schleimhäute der Verdauungsorgane nicht anders verhalten. Das Abrin zeigt also nach dieser Richtung hin gewisse Ähnlichkeit mit dem Diphtherietoxin und mit dem Schlangengift (**94**. II. 158). Seine Unschädlichkeit wird daher durch die schwere Dialysierbarkeit durch die Darmwände von dem Vf. erklärt. (Ann. Inst. Pasteur **9**. 517—23.)

PROSKAUER.

Analytische Chemie.

W. P. Bloxam, *Ein Schema für die qualitative Analyse einer Lösung, welche Schwefelwasserstoff, Hydrosulfide, Sulfide, Thiosulfate, Sulfite und Sulfate enthält.* Es gelingt nicht, durch Behandlung mit Zinksulfat aus einer neutralen Lsg. sämtlichen Sulfidschwefel zu entfernen. Das Filtrat läfst sich nicht zur Prüfung auf Sulfit durch Nitroprussidnatrium verwenden, weil die Sulfidfärbung die Sulfitrk. maskiert. Durch Kadmiumsalze wird sämtlicher Sulfidschwefel entfernt, aber das Filtrat giebt nicht die Sulfitreaktion. Wendet man ein Gemisch von Zinkchlorid, Kadmiumchlorid, Chlorammonium u. Ammoniak zur Fällung des Sulfidschwefels an, so erhält man ein von Schwefelwasserstoff freies Filtrat. In einem Teil desselben weist man die schweflige S. durch Behandlung mit Nitroprussidnatrium, eventuell nach Zusatz von etwas Ferrocyankalium, nach. Die Ggw. von freiem Ammoniak vermehrt die Empfindlichkeit der Reaktion. Aus einem anderen Teil des Filtrates verjagt man durch Erhitzen in einem Kohlensäurestrome die Luft, setzt dann chlorfreie Salzs. zu, kocht im Kohlensäurestrome, filtriert vom Schwefel, stellt durch ammoniakalisches Silbernitrat die Abwesenheit von Thiosulfat fest u. prüft mit Chlorbarium auf Sulfat. (Vgl. SMITH, S. 463.) (Chem. News **72**. 63—64. 9/8.)

BODLÄNDER.

K. Ulsch, *Kühlapparat zur Bestimmung des Alkohols im Bier nach der Destillationsmethode.* Statt des etwas unbequemen LIEBIG'schen Kühlers verwendet Vf. einen hutförmigen Rektifikationsapparat. Fig. 55 giebt denselben im Durchschnitt in $^1/_5$ der natürlichen Gröfse; der App. ist aus Kupfer gefertigt. Durch das Rohr *a* strömt das Kühlwasser in den mantelförmigen Zwischenraum, um bei *b* wieder aus-

zutreten. Das kurze Rohr *c* verbindet die beiden den Mantel bildenden Kegel und läfst durch einen durchbohrten Kork das Dampfrohr *d* in den Kühlraum treten. Bei *e* fliefst das Destillat ab. Fig. 56 zeigt den vollständig zusammengesetzten App., bei welchem der A. direkt in das Pyknometer destilliert wird. Ein Stück dazwischen gestellter Asbestpappe kann zweckmäfsig das Pyknometer vor den Wärmestrahlen der Heizflamme schützen. Um den App. zu verfestigen, spannt man das Rohrstück *c* in die Klammer eines Stativs. (Z. ges. Brauw. **18**. 244. 26/7. Chem. Lab. k. landw. Zentralschule. Weihenstephan.) FEOMM.

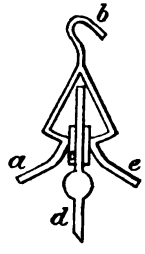


Fig. 55.

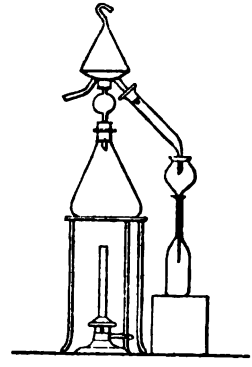


Fig. 56.

F. A. Gooch und **O. F. Clemons**, *Die Bestimmung der selenigen Säure durch Kaliumpermanganat.* (Z. Anorg. Ch. **9**. 360—64. — C. **95**. II. 412.) HESSE.

F. A. Gooch und **Ch. Fairbanks**, *Bestimmung der Halogene in Gemischen ihrer Silbersalze.* (Z. Anorg. Ch. **9**. 349—55. — C. **95**. II. 413.) HESSE.

B. Dyer, *Kjeldahl's Methode zur Bestimmung des Stickstoffs.* (J. Chem. Soc. London **67**. 811—17. — C. **95**. II. 185.) ARENDT.

H. Eckenroth, *Zur Analyse des Bleiglanzes.* MOHR empfahl, etwa 2 g Bleiglanz durch gelindes Erwärmen mit HCl, D. 1,12, in $PbCl_2$ überzuführen, und aus diesem das Pb durch Zn abzuscheiden. Die grofsen Schwankungen der erhaltenen Resultate sind nach Verss. des Vfs. bedingt durch die Löslichkeit des Bleiglanzes in $PbCl_2$-Lsg., der gel. Bleiglanz entgeht leicht der Zers. durch Zn. Zuverlässige Resultate werden erhalten wie folgt: 0,5 g Bleiglanz werden in einem Glaskölbchen von etwa 200 ccm Inhalt mit 25 ccm HCl, D. 1,12, und 25 ccm W. bei aufgesetztem Kühlrohr mit kleiner Flamme erhitzt. Nach 15 Minuten ist die Substanz völlig zers. Die von der Gangart abfiltrierte Lsg. wird mit kleinen Stückchen Zn erhitzt, bis auf weiteren Zusatz von Zn kein H_2S mehr entweicht. Der gut gewaschene Pb-Schwamm wird in verd. HNO_3 gel., die filtrierte Lsg. mit der zur Pb-Fällung nötigen H_2SO_4 auf dem Wasserbade stark abgedampft und $PbSO_4$ getrocknet gewogen. Die Resultate differierten um 0,04—0,27% Pb. (Pharm. Ztg. **40**. 528—29 14/8. Chem. Inst. Ludwigshafen.) SCHMITZ-DUMONT.

Ernest A. Smith, *Gold und Silber im Kupfer und im Kupferstein.* Es wurden, wie LEDOUX berichtet, von einem Kupferstein u. von einem Kupfer von bekanntem Gehalt an Gold und Silber Proben an verschiedene Laboratorien geschickt u. dort auf trockenem und nafstrockenem Wege untersucht. Der erstere Weg besteht im einfachen Abtreiben mit Blei; bei dem zweiten wird die Probe in Salpetersäure gel., der Überschufs an freier Säure wird verjagt, und es wird Schwefelsäure und darauf

Bleiacetat und Chlornatrium zugesetzt. Der Nd. von Bleisulfat führt Gold u. Silber mit sich und wird reduzierend geschmolzen. Sodann wird das Blei abgetrieben und im König wie gewöhnlich Gold und Silber bestimmt. Die Differenz zwischen den einzelnen Analysen steigen bis auf 16,95 Unzen Silber und 0,475 Unzen Gold in der Tonne. An sich geben beide Methoden zuverlässige Resultate, wenn sie richtig ausgeführt werden. Derselbe Beobachter fand bei der direkten Abtreibung bald mehr, bald weniger Silber und Gold, als bei der nafstrockenen Methode. (Chem. News **72**. 76—77. 16/8. London.) BODLÄNDER.

F. A. Gooch u. **J. K. Phelps**, *Die Fällung und gewichtsanalytische Bestimmung des Kohlendioxyds.* Zunächst wird die CO_2 der zu untersuchenden Substanz in dem App. Fig. 57 als $BaCO_3$ abgeschieden. Dem Entwickelungskolben *F* von 50 ccm Inhalt ist mittels Gummistopfens das Rohr *A* (etwa 0,7 cm weit) eingefügt. Das als Absorptionsgefäfs dienende weite Glasrohr *C* ist beiderseitig durch Gummistopfen geschlossen. Durch den unteren führt ein kurzes Glasrohr von etwa 1,5 cm Weite in den Gummiballon *V*. Cylinder und Ballon fassen zusammen etwa 100 ccm. Der obere Stopfen trägt ein Hahnrohr und ein anderes an *A* angeschlossenes, an seinem im Gummiballon befindlichen Ende mit dem von KLEIDERER modifizierten Bunsenventil versehenes Glasrohr. In das Absorptionsgefäfs wird ungefähr das Vierfache der zur CO_2-Bindung erforderlichen Menge einer etwa 5%igen $Ba(OH)_2$-Lsg. gebracht. Cylinder und Ballon sollen nahezu gefüllt sein. Das Carbonat wird mit 20—30 ccm durch Auskochen von CO_2 befreitem Wasser in *F* gebracht, ein mit HCl gefülltes kleines Probierröhrchen (*T*) aufrecht eingestellt, *F* durch *A* mit *C* verbunden, und bei geschlossenem Hahnrohr durch vorsichtiges Neigen des App. die HCl aus dem Röhrchen entleert. *F* wird zur gänzlichen Übertreibung der CO_2 erhitzt, bis die Lsg. in *C* fast Siedetemperatur erreicht hat, wodurch zugleich $BaCO_3$ krystallinisch wird. *F* wird nun abgenommen, *C* zur vollständigen Absorption der CO_2 umgeschüttelt und der Inhalt durch das Hahnrohr auf ein fest ansitzendes, mit W. befeuchtetes Filter gebracht, in welches zuvor 5 ccm Xylol gegeben wurden, um eine Absorption von CO_2 während des Filtrierens zu verhindern. Mit ausgekochtem h. W. wird Cylinder und Filterinhalt gewaschen, durch h. A. das Xylol durch das Filter gespült, $BaCO_3$ im Absorptionsapp. und auf dem Filter durch HCl gel. und als $BaSO_4$ bestimmt; hieraus wird schliefslich CO_2 berechnet. Das Verf. ist schnell ausführbar und giebt genaue Resultate. (Z. Anorg. Ch. **9**. 356—59. 15/8. [16/5.] Chem. Lab. Yale College, New-Haven. U. S. A.) SCHMITZ-DUMONT.

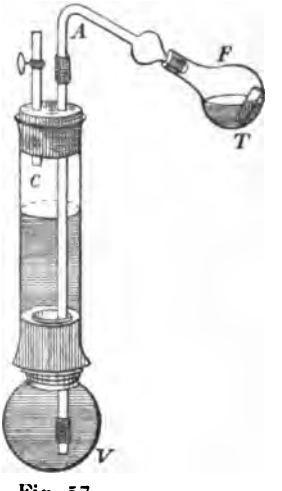


Fig. 57.

Emmerling, *Einfache Methode zur Auffindung und annähernden Bestimmung von Sand in Mehl etc.* (Rev. intern. falsific. **8**. 104. — C. **94**. I. 486.) SCHMITZ-D.

L. Fajans, *Studien über Tannin.* Vf. suchte die Bedingungen festzustellen, unter welchen Tannin durch HNO_3 in konstant verlaufender Oxydation zu Oxals. verwandelt, sich als solche *quantitativ bestimmen* liefse. Die sowohl in wss., als in Eg.-Lsg. vorgenommenen Verss. führten zu keinen konstanten Zahlen. $KClO_3$ und HCl oxydieren Tannin zu Oxals., während sie Galluss. in Isotrichlorglycerins. verwandeln. K_4FeCy_6 giebt mit Tannin in alk. Lsg. reichlich Oxals., ebenso Na-Super-

oxyd. Gleiche Teile Tannin und Superoxyd gemischt, mit einem Tropfen Wasser betupft, explodierten heftig. (Z. Angew. Ch. **1895**. 471—72. 15/8. [22/6.] Chem. Lab. d. Fabrik Flora. Budapest.) SCHMITZ-DUMONT.

C. Dormeyer, *Die quantitative Bestimmung von Fett in tierischen Organen.* Vf. teilt mit, dafs getrocknetes und pulverisiertes Fleisch selbst nach 100-stündiger Extraktion im SOXHLET'schen App. nicht fettfrei ist. Auch nach öfterem Pulverisieren des extrahierten Pulvers bei fünfmonatlicher täglicher Extraktion enthielt das Fleisch noch 0,75%, welches nach Verdauung des Fleisches durch Magensaft nachgewiesen wurde. (PFLÜGER's Arch. **61**. 341—42. [11/8.] Bonn. Physiologisches Inst.) SIEGFRIED.

L. de Jager, *Modifikation des Hoppe-Seyler'schen Verfahrens zur Caseinbestimmung in der Kuhmilch.* Die Milch wird verdünnt und sofort CO_2 durchgeleitet, wodurch die Fl. in steter Bewegung gehalten wird; während dessen setzt man langsam und tropfenweise Essigs. hinzu. Die Gerinnung mufs plötzlich auftreten. Das weitere Verf. ist dem HOPPE-SEYLER'schen gleich. (Centr.-Bl. f. med. Wiss. **23**. 561—62. 10/8. Metslawier Niederl.) PROSKAUER.

Surrogatfarben *für Nahrungsmittel.* Zur Identifizierung des Martiusgelbs wird der isolierte Farbstoff in h., schwach ammoniakal. W. gel., durch tropfenweise zugesetzte konz. KCy-Lsg. gefällt und der allmählich entstehende braune Nd. bis zu farblosem Ablaufen des Waschwassers gewaschen. Eine Spur des Nd. ruft in konz. H_2SO_4 eine rote bis violette Färbung hervor. Viktoriagelb und Orange geben diese Rk. nicht. (Rev. intern. falsific. **8**. 204—5.) SCHMITZ-DUMONT.

L. Sostegni und **F. Carpentieri**, *Teerfarbstoffe im Wein.* Zum Nachweis von Teerfarbstoffen mittels der Methode von ARATA wird aus 200 ccm Wein durch Kochen der A. ausgetrieben, 2—4 ccm 10% HCl zugegeben, einige Fäden entfetteter Wolle in die Fl. gebracht und 5 Min. lang gekocht. Die mit reinem W., darauf mit h., durch HCl angesäuerten W. und nochmals mit W. ausgewaschene Wolle wird mit 50 ccm W. und 2 ccm Ammoniak gekocht, die Fl. wiederum mit HCl angesäuert u. auf Wollfäden reagieren gelassen. Vinoline, Bordeauxrot, Ponceau, Safranin und Tropeolin in Mengen von 2 mg auf 1 l Wein zugesetzt, gaben nach diesem Verf. ausgesprochene Färbung der Wolle, während bei Fuchsin und Korallin die Wolle sich schmutzigweifs zeigte. Bei Prüfung von 72 reinen süditalienischen Weinen zeigte sich die Wolle rein weifs, schmutzig weifs, schwach gelb oder schwach rot. Die Methode ist also anwendbar, ausgenommen bei Fuchsin und Korallin. (Rev. intern. falsific. **8**. 205.) SCHMITZ-DUMONT.

J. Gordon Parker u. **H. R. Procter**, *Der Einfluſs verschiedener Temperaturen auf die Extraktion von Gerbstoffen.* Es wurden unter sonst gleichen Bedingungen, aber bei Temperaturen, die von 15—100° variierten, verschiedene Gerbstoffe mit W. bis zur Erschöpfung extrahiert, u. der Gehalt der Extrakte an Gerbstoffen, löslichem Nichtgerbstoff u. Farbstoff wurde bestimmt Die letztere Bestimmung erfolgte nach der **95**. I. 907 angegebenen Methode. Manche Gerbmaterialien geben Gerbstoff und Farbstoff am leichtesten bei 60—70° ab. Bei der Extraktion der meisten Rohmaterialien mit k. W. gehen ca. 35% Gerbstoff verloren. (J. Soc. Chem. Ind. **14**. 635—40. 31/7. Yorkshire Section.) BODLÄNDER.

Technische Chemie.

R. W. Hill, *Betreffend rauchende Schwefelsäure.* Rauchende Schwefels. wird aus Eisenvitriol, nach dem Verf. von CL. WINKLER u. durch Destillation von Monokaliumsulfat technisch gewonnen. (Chem. News **72**. 75. 16/8.) BODLÄNDER.

G. Oddo und **E. Manzella**, *Untersuchungen über einige italienische und ausländische Cemente.* Vff. stellen mit den von verschiedenen Häusern gelieferten Mustern Resistenzproben an und ermitteln deren Zus. Die italienischen Cemente werden nach beiden Richtungen konkurrenzfähig befunden. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma **4**. II. 19—27. 7/7. Palermo. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

G. A. Goyder, *Bericht über Versuche über die Chemie des Cyanidprozesses und Notizen über seine Ausführung.* Die Fll. von der Goldextraktion enthalten nach der Behandlung mit Zink nur noch minimale Mengen von freien Cyaniden; die Hauptmenge des Cyans ist in Form des Zinkdoppelcyanids vorhanden. Durch Behandlung mit Ätzalkalien wird dasselbe in einfaches Cyanid und Alkalizinkat zerlegt. (Chem. News **72**. 80—82. 16/8.) BODLÄNDER.

E. Prior, *Über die Umstände, welche den Vergärungsgrad des Bieres bei der Haupt- und Nachgärung bedingen.* Der Prozentgehalt des Würzeextraktes an Zucker, sowie das Mengenverhältnis der leicht und schwer vergärbaren Zucker zu einander bildet das wesentlichste, den Vergärungsgrad des Bieres beeinflussende Moment. Ganz anders als bei der üblichen Gärführung in der Praxis verhalten sich die verschiedenen Heferassen in einer Malzwürze von gleichem Ursprunge u. gleicher Zus., wenn sie sich unter den günstigsten Bedingungen befinden, d. h. wenn man die Gärungen bei 25° C. bis zu ihrer völligen Beendung Gärung durchführt. Derartige Verss. hat Vf. mit verschiedenen Heferassen angestellt. 150 ccm derselben Würze wurden mit den gleichen Hefemengen geimpft u. bei 25° vergoren. Von jeder Rasse wurde nur eine Spur ausgesät. Die Heferassen waren folgende: Carlsberg Unterhefe Nr. 1 u. Nr. 2, die Hefen Frohberg u. Saaz, sechs Nürnberger Kulturhefen, eine aus Landbier isolierte und durch ihre Vacuolen charakterisierte Hefe, Sacch. Pastorian. I., II., III. und ellipsoideus I. und II.

Von diesen Heferassen zeigten 15 kaum nennenswerte Unterschiede sowohl in den Mengen der vergorenen und nicht vergorenen Zucker, als auch im Vergärungsgrade. Alle Hefen vergoren Rohrzucker, nur die Hefe Saaz u. eine Nürnberger Hefe (L) hatten bedeutend weniger reduzierende Zucker, als die anderen Hefen umgebildet. Die 15 Heferassen spalteten reichliche Mengen Isomaltose. Was bei der ersten Gärung von der Isomaltose übrig geblieben war, vermochte die Hefe L nicht weiter zu zersetzen. Im Brauereibetriebe scheinen sich die Kulturhefen u. die wilden Hefen nicht so gleichmäfsig zu verhalten, wie bei des Vfs. Verss., weil sie nämlich nie in der Praxis ihren wahren Endvergärungsgrad erreichen, denn die Gärung wird hier bei einer niederen Temperatur geführt.

Bestimmungen der Gärkraft der genannten Rassen nach dem Verfahren MEISSL ergaben für die wilden Hefen im Gegensatze zu gewissen in der Praxis wohlbewährten Kulturhefen eine hohe Gärkraft, so z. B. ist diejenige für Sacch. ellipsoid. I. 285,76, der Carlsberger Hefe Nr. 1 und Nr. 2 aber nur 136,4, bezw. 106,13. In der Praxis werden die Hefen mit grofsem Vermehrungsvermögen dieselbe Würze höher vergären, als solche mit schwachem Vermehrungsvermögen, indem die Zellen zu ihrem Aufbau der Würze gewisse Stoffe entziehen. Daher sind sowohl die Bestimmung der Gärkraft der Hefen, als deren Vermehrungsvermögen die wesentlichen Faktoren von welchen der Vergärungsgrad am Ende der Hauptgärung in der Praxis beeinflufst wird. Sowohl die Menge, als auch die Art der N-haltigen Würzebestandteile, sowie der sonstigen Hefenährstoffe überhaupt sind wohl von Einfluls auf die Gärkraft und das Vermehrungsvermögen der Hefen; ebenso wird der Vergärungsgrad der Würzen nicht allein durch die Menge und das Verhältnis der vorhandenen Zuckerarten zu einander, sondern auch durch die übrigen, in der Würze enthaltenen Hefenährstoffe beeinflufst. Ein sehr wichtiges, auf den Vergärungsgrad wirkendes Moment ist ferner die Lüftung und der O_2-Gehalt der Würzen.

Vf. sucht folgende Erklärung für die Gärungserscheinungen zu geben: Die ver schiedene chemische Leistung der Zellen hat man nicht — oder nur zum Teil — i Plasma der verschiedenen Arten u. Rassen zu suchen, sondern es spielen hierbei au andere Faktoren eine Rolle. Eine solche hat man in dem Diffusionsvermögen d Würzebestandteile zu finden geglaubt. Trotzdem ist man doch noch nicht in der La gewesen, das Verhalten der verschiedenen Heferassen unter verschiedenen Vegetatio bedingungen zu erklären, weil man sich die Zellmembran der verschiedenen Ra von gleicher Beschaffenheit denkt. Vf. nimmt im Gegensatz hierzu das Durchlä keitsvermögen der Zellmembran bei den Heferassen als verschieden an, u. zwar w die Dichte derselben eine verschiedene ist. Darauf basiert Verfasser seine Ansich über die während der Gärung stattfindenden Erscheinungen. (Bayer. Brauer-Journ. 469. 493. 517. 588. 589. 601; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **1.** [Abtlg. II.] 374—7 PROSKAUER.

E. Prior, *Über die Menge und Natur der bei der Vergärung von Bierwür mittels verschiedener Heferassen gebildeten Säuren.* Hierzu wurden die im vorste den Referat genannten 17 Heferassen benutzt. Die Verss. wurden mit ein- u. d selben Würze angestellt, von der 250 ccm in sterile, mit Watteverschluſs versch Glaskolben gebracht, mit geringen Hefemengen geimpft u. der Gärung bei Zimm temperatur überlassen wurden. Die Resultate lassen sich dahin zusammenfa daſs bei der Vergärung von reinen gehopften und gelüfteten Malzwürzen mit 17 Heferassen erhebliche Mengen flüchtiger u. fixer organischer SS. gebildet werd u. zwar von den verschiedenen Heferassen verschiedene Mengen. Vf. teilt die Gre der Mengen dieser SS. mit und beabsichtigt, die Verss. teils unter Ausschluſs, t unter Mitwirkung des Sauerstoffes zu erweitern. (Bayer. Brauer-Journ. **5.** Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **1.** [Abtlg. II.] 375—76.) PROSKAUER.

E. Prior, *Sind die Hefen Frohberg und Saaz der Berliner Brauerei-Versu station Hefetypen im physiologischen Sinne?* Vf. betrachtet die von A. BAU, D BRÜCK, MUNSCHE, WINDISCH u. a. geäuſserten Anschauungen über die Gärun erscheinungen (**94.** II. 1069; **95.** I. 27. 91. 849) nicht für zutreffend. Es ist d Vf. nämlich gelungen, die in den Bierwürzen enthaltenen Zucker, insbesondere Isomaltose, sowohl durch Hefe Frohberg, als auch Hefe Saaz so gut wie vollstä zu vergären. Diese Vergärung gelingt, wenn die Würze mit sehr viel Hefe ver (100 ccm Würze + ca. 20 g abgepreſste Hefe) und die Gärung bei 31—33° in ei lebhaften Luftstrome unter gleichzeitiger Herstellung eines Vakuums in der W geführt wird, daſs die flüchtigen Gärungsprodd. (CO_2, A., flüchtige SS. etc.) ü destillieren, und eine stetige Konzentration der gärenden Fl. stattfindet, die so regulieren ist, daſs während der 6—7 Tage andauernden Gärung alle 12 Stdn. d die Hälfte der Fl. überdestilliert ist, welche jedesmal durch steriles Wasser wi ersetzt werden muſs.

Aus seinen Verss. zieht Vf. folgende Schlüsse: 1. Die in den Malzwürzen e haltene Isomaltose LINTNER's ist im physiologischen Sinne ein einheitlicher Kör da derselbe von den in der Gärungsindustrie gebräuchlichen Kulturhefen und a von Hefe Saaz, sowie von den Pastorianusarten und Ellipsoiden vergoren wird. 2. Die Hypothese von A. BAU und den oben genannten, daſs der in den durch H Saaz unter den üblichen Bedingungen vergorenen Bierwürzen verbleibende unverg bare Isomaltoserest eine besondere Modifikation der Isomaltose, sogen. β-Isomalt und mit dem vergärbaren Anteile, der α-Isomaltose, stereochemisch isomer sei, h nicht mehr aufrecht erhalten werden. — 3. Die Hypothese der Berliner Versuch station u. a., die Hefen vom sogen. Typus Frohberg enthielten ein drittes, die a genommene β-Isomaltose spaltendes Enzym, hält Vf. durch seine Verss. für wid legt. — 4. Die Einteilung der Hefen auf der von A. BAU (**94.** II. 1067) in s

Abhandlung über den Sammelbegriff Saccharomyces cerevisiae gewählten physiolog. Grundlage ist unhaltbar. — 5. Die Hefen Frohberg und Saaz sind im gärungsphysiologischen Sinne, soweit ihr Verhalten gegen die Würzezucker in Betracht kommt, keine Hefetypen. — 6. Die von DELBRÜCK, BAU, MUNSCHE u. WINDISCH u. a. empfohlene und vielfach angewandte gärungsphysiologische Methode mittels der Hefe Frohberg und Saaz zur Ermittelung der Würzezusammensetzung, der Zus. des Bierextraktes etc. liefert keine sicheren Resultate und ist keine exakte wissenschaftliche Methode, da der Endvergärungsgrad mit den Bedingungen wechselt, der höchstmögliche Vergärungsgrad nach dem bisherigen Verf. nicht erreicht wird, und der unvergoren gebliebene Zuckerrest qualitativ verschieden ist. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 1. [Abtlg. II.] 432—36. Vers.-Stat. f. Bierbrauerei. Nürnberg.) PROSK.

A. Brabant, *Bierhefe.* Zur Prüfung auf Brauchbarkeit der Hefe wird aufser Beobachtung des für frische Hefe charakteristischen Geruches, der Knetbarkeit und der Gärprobe nach MEISSL noch empfohlen, etwas Hefe in h. W. zu verteilen, frische Hefe steigt in Klümpchen an die Oberfläche der Fl., alte Hefe bleibt am Boden des Gefäfses und trübt das W. (Rev. intern. falsific. 8. 203.) SCHMITZ-DUMONT.

P. Schoop, *Zur Elektrolyse von Chlorcalciumlösungen.* Vf. bestätigt durch einen Vers. die empirische Thatsache, dafs frisch hergestellte elektrolytische Bleichfl. weit energischer wirken, als Chlorkalklsgg. von gleichem Gehalt an wirksamem Cl. Eine aus $CaCl_2$-Lsg. (5%ig) frisch bereitete elektrolytische Bleichfl. mit 0,015% wirksamem Cl bleichte schnell Jutegarn schön weifs, ohne die Festigkeit der Faser zu vermindern. Bei Anwendung einer Chlorkalklsg. von gleichem Gehalt wurde nur unvollkommene, sehr langsam vor sich gehende Bleichung beobachtet. Hieraus folgt, dafs mit derselben Elektrizitätsmenge nach dem Hermite- oder einem ähnlichen Verf. bessere Bleichung erzielt wird, als durch Verwendung von in Chlorkalk aufgespeichertem, transportablen Cl. Es wird bei der Elektrolyse vielleicht eine labilere Verb. erzeugt, als die in Chlorkalklösung vorhandene. Mit je geringerer Stromdichte elektrolysiert wurde, desto unbeständiger war die resultierende Bleichfl. Vf. weist darauf hin, dafs für das Hermiteverf. unumgänglich durch die praktische Erfahrung die Amortisationsquote für die den Hauptbetrag der Anlagekosten repräsentierenden Platinanoden festzustellen ist, da die Anoden neben elektrochemischen auch mechanischen zerstörenden Einflüssen (Sand in der Fl.) ausgesetzt sind. $CaCl_2$-Lsg. eignet sich besser wie $MgCl_2$ zum Elektrolyt, da der Prozefs glatter verläuft. Bei Dampfmaschinenbetrieb kann die elektrolytische Bleiche ökonomisch nicht mit dem gewöhnlichen Chlorkalkverf. konkurrieren. Vf. beschreibt dann eine für seine Verss. benutzte Apparatenkombination, welche in erster Linie eine möglichst gleichmäfsige Erneuerung und Zirkulation des Elektrolyten ermöglicht. Als Anode wurde Platiniridiumblech (10% Ir) von 0,02 mm Dicke benutzt, da dieses sich kontinuierlich erwies, während Platinbleche von 0,005—0,015 mm Dicke feine Risse u. Poren zeigte, aufserdem war die Legierung weit beständiger gegen die Cl-O-Verbb. im Elektrolyt, als reines Pt. Das dünne Blech wurde mit Lot von 75% Pb und 25% Sn auf Pb-Platten aufgelötet, so dafs sich Pt und Pb so wenig als möglich legierten. (Wird fortgesetzt.) (Ztschr. Elektrotechn. und Elektrochemie 2. 209—14. Hönngg-Zürich.) SCHMITZ-DUMONT.

Kemmann, *Bemerkungen über die Erzeugung von Glühlicht unter Anwendung flüssiger Brennstoffe, insbesondere von Spiritus, und die dabei in Betracht kommenden. Vergaser.* (Forts. von S. 551.) Vergaser in Gestalt der Dochtrundbrenner. Es werden die patentierten Lampen EP. 16 989 (1893); EP. 10 025 (1844); DRP. 70 764, 72 526, 10 284 an der Hand von Abbildungen besprochen; dieselben geben eine entleuchtete zur Erhitzung von Glühkörpern verwendbare Flamme. (Z. Spirit.-Ind. **1895**. 261—62.) SCHMITZ-DUMONT.

Kurth, *Die Thätigkeit der Filteranlage des Wasserwerks zu Bremen von Juni 1893 bis August 1894, mit besonderer Berücksichtigung der Hochwasserzeiten.* Als Nährboden, besonders um gewisse Arten von Bakterien, die bei Ggw. von Fleisch- wasser nicht gedeihen, zur Entw. zu bringen, benutzt Vf. eine 10%ige Nährgelatine mit 20% Pepton, 1% Kochsalz und eine Sodaalkalität, die bei Anwendung von Phenolphtaleïn 10 ccm Normal-Schwefels. zur Neutralisation erfordert. Mit Hilfe dieser Peptongelatine gelingt es, in fast allen Oberflächenwässern schon nach 48 St. mindestens die doppelte Zahl von Kolonien im Vergleich mit der Züchtung auf gewöhnlicher Fleichwasserpeptongelatine erhalten. Auf ersterer wachsen gewisse Bakterienarten noch üppig, deren Entw. bei 37° C verhindert wird. (Solche Bakterienarten haben für die Wasserbeurteilung absolut keinen Wert, auch selbst nicht für den vorliegenden Fall der Kontrolle von Filtern. D. Ref.)

Der Keimgehalt des Weserwassers war in den Monaten Juni bis Oktober 1893 und dann wieder von Ende März bis Ende August 1894 annähernd gleichmäfsig; im ersten genannten Zeitraume bewegte er sich dauernd in den Grenzen der nach Ebbe- und Flutzeit möglichen täglichen Schwankung — die am 4/6. z. B. zwischen 2000 u. 6 lag und sich allgemein so darstellte, dafs zur Flutzeit, bei verminderter Stromgeschwindigkeit, die Keimzahl geringer war, — und ging nur ausnahmsweise noch weiter herunter, nämlich von März bis Mai 1894, wo zumeist 300—500 Keime gezählt wurden. Der Chlorgehalt der Weser macht die Schwankungen des Wasserstandes im umgekehrten Verhältnisse mit, dagegen wächst das NH_3 und N_2O_5 mit dem Wasserstande; erstere Erscheinung beruht auf Verdünnung der Chloride, letztere Bestandteile erweisen sich als zum Hochwasser gehörige. Die gleichen Beobachtungen kann man bei jedem anderen Flusse machen, z. B. bei der Spree (**90.** II. 6; **93.** II. 225). Die Oxydierbarkeit des filtrierten und unfiltrierten W. (in mg KMnO$_4$ pro 1 berechnet) unterscheidet sich nur um ein geringes; die Differenz im Hochwasser etwas beträchtlicher aus.

Das Bremer Wasserwerk hat 9 Filter und scheint nicht alle jene Vorrichtungen zu besitzen, welche Filterwerke zur Sicherung ihres gleichmäfsigen Betriebes haben dürfen. Die gesamte, zur Zeit verfügbare Filterfläche beträgt 9500 qum, die stündliche Wasserabgabe 8—12000 cbm; daraus berechnet sich eine durchschnittliche Filtergeschwindigkeit von 50—60 mm. Es wird aber eingeräumt, dafs zu Zeiten starken grofsem Wasserkonsum wegen der Ausschaltung einzelner Filter behufs Reinigung die Geschwindigkeit bis 125 mm betragen hat. Der Überblick über die Thätigkeit der 9 Filter zeigt, dafs die Forderung eines Gehaltes von weniger als 100 Keimen im ccm Filtrat mit Ausnahme der Hochwasserzeiten sich mit unwesentlichen Abweichungen für den Betrieb des Wasserwerkes hat durchführen lassen. Im Sommer 1893 und Frühjahr 1894 betrug die Gesamtzahl Keime im Filtrat sogar meist unter 3. Bei Hochwasserzeiten im Winter bedingte die plötzliche Steigerung der Keimzahl des Rohwassers bis auf das 10- und 20fache zunächst keine Zunahme im Filtrat, sofern die Filter sich in der Mitte oder noch am Ende ihrer Arbeitszeit hin befanden; es trat aber sofort eine ungewöhnliche Zunahme auf, wenn erst wenige Tage nach der Reinigung verstrichen waren. Mehrere Filter aber zeigten, dafs ein dauernder Schutz auch durch die unversehrte Filterdecke nicht gewährt wird; die bei diesen Filtern, ohne vermittelnden Übergang einer allmählichen Zunahme plötzlich auftretenden grofsen Bakterienmengen von 1100—3600 verdanken nach Vf. ihre Gegenwart augenscheinlich einer einschneidenden Änderung in den Grundbedingungen des Filtrationsvorganges. Eine solche sieht Vf. in der erheblichen Veränderung der chemischen Bestandteile des Rohwassers, wodurch die Ernährungsverhältnisse für die Bakterien verändert werden, so dafs einige Arten, in ihrem Wachstum geschwächt, absterben und andere Arten sich an ihre Stelle setzen. So geraten zeitweilig gröfsere Mengen unmittelbar in das Filtrat. (Arbb. Kais. Ges.-A. **11.** 427—49. Bremen. Bakter. Inst.) Proskauer.

Patente.

M. Ekenberg und Lars Montén, Stockholm, *Abscheidung der im Wollfett vor-*
nenden Fettkörper. Die Zerlegung des Wollfettes in drei verschiedene Bestand-
e erfolgt auf Grund der verschiedenen Schmelzpunkte dieser Körper in der Weise,
man das geschmolzene Fett in Formen bis auf 35° langsam abkühlen läfst, so
es dünne Kuchen bildet, welche dann bei 30—35° entweder der Behandlung in
mpressen ausgesetzt oder im Luftbade bei der erwähnten Temperatur zentrifugiert
den. Dabei fliefst der bei der erwähnten Temperatur noch schmelzflüssige Teil
Fettes ab. Wird derselbe Prozefs bei 40—45° wiederholt, so wird ein weiterer
des Wollfettes abgeschieden. — Die somit erhaltenen Fettkörper sind: Cholain,
bei 25—29° schm. Fett; Cholepalmin, ein bei 37—38° schm. Fett; Cholecerin,
ches den Prefsrückstand bildet, nachdem das Cholepalmin ausgepreſst worden ist,
ein wachsähnlicher, hell gelbgrüner bis weifser Fettkörper vom F. 49—55°. —
Cholecerin ist von derselben Konsistenz wie Wachs und kann als Wachssurrogat
wendet werden, das Cholepalmin giebt bei der Verseifung Fettss. und eignet sich
Benutzung bei der Kerzenfabrikation oder bei der Seifenbereitung, und Cholain
in gutes, konsistentes Maschinenfett. (Patentbl. **16**. 484. DRP. 81 552. 9/9. 93.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung eines gelben*
schen Farbstoffes. Wenn man die Thiobase alkyliert, welche aus 1 Mol. Benzidin,
Mol. p-Toluidin und Schwefel nach Patent Nr. 78 162 entsteht, so wird ein wert-
er wasserlöslicher gelber Farbstoff erhalten. Derselbe erzeugt auf tanningebeizter
mwolle ein Gelb von der Nüance des Auramins, welches sich durch Licht- und
chechtheit auszeichnet; mit ähnlicher Nüance läfst er sich direkt auf Wolle
ren. (Patentbl. **16**. 484. DRP. 81 509. 6/5. 94.)

Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung schwarzer*
sazofarbstoffe aus α_1-α_4-Amidonaphtolsulfosäure. Das Verf. des Hauptpatentes
dahin erweitert, dafs an Stelle der dort verwendeten Basen eine Anzahl anderer
ne nach ihrer Umwandlung in die Diazoverbb. mit der α_1-α_4-Amidonaphtolsulfos.
Patentes Nr. 62 289 im Verhältnis von 2 Mol. auf 1 Mol. zu schwarzen Disazo-
stoffen kombiniert werden. Die Kuppelung erfolgt entweder in alk. Lsg. oder,
sich neuerdings gezeigt hat, besser in der Weise, dafs man zunächst durch Einw.
1 Mol. einer Diazoverb. auf 1 Mol. der α_1-α_4-Amidonaphtolmonosulfos. in saurer
einen Monoazofarbstoff als Zwischenprod. entstehen läfst u. diesen durch Einw.
zweiten Moleküls derselben Diazoverb. in alk. Lsg. in einen Disazofarbstoff
führt. Die neuen Disazofarbstoffe schwanken in ihren Nüancen von bläulichem
grünlichem und bräunlichem Schwarz. (Patentbl. **16**. 483. DRP. 81 241. 18/7.
— Zus.-Pat. zu 71 199. 24/4. 91.; vgl. C. **94**. I. 128.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Überführung der*
damine zweibasischer o-Carbonsäuren in stickstoffreichere Farbstoffe. Es hat sich
igt, dafs bei Einw. von Ammoniak auf die Rhodamine der Phtals. u. der Bern-
n. farblose stickstoffreichere Verbb. entstehen, welche bei Behandlung mit wasser-
ziehenden Mitteln in neue Fabstoffe übergehen. Die genannten Einwirkungsprodd.
rscheiden sich von den entsprechenden anhydrischen Rhodaminbasen in bezug
ihre Zus. dadurch, dafs ein Sauerstoffatom der Rhodaminbase hier durch die
dgruppe ersetzt ist. Die neuen Verbb. werden beim Erhitzen mit verd. SS. auf
re Temperatur wieder in die ursprünglichen Rhodamine zurückverwandelt. Sie
an sich ungefärbt, vermögen jedoch — teils durch Salzbildung, teils durch
erweite Umwandlungen — leicht in Farbstoffe überzugehen, welche nach wie vor
Charakter der Rhodamine besitzen. Die durch Einw. von wasserentziehenden
xien auf diese Rhodaminimide leicht und glatt entstehenden Farbstoffe unter-
iden sich von den ursprünglichen Rhodaminen durch einen blaueren Farbenton,
halten sich ihnen aber sonst sehr ähnlich. Sie dürften als Nitrile anzusehen sein.
tentbl. **16**. 451. DRP. 81 264. 8/12. 93.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung eines gemischten Disazofarbstoffes aus m-Nitrotolidin.* In dem Verf. des Patentes Nr. 72… wird an Stelle der Tetrazoverb. des Mononitrobenzidins die Tetrazoverb. des m-Nitrotoluidins ($NH_2 : NO_2 = 1 : 3$) verwendet, indem man die letztere zunächst mit 1 M… Salicyls. kuppelt und das erhaltene Zwischenprod. sodann auf 1 Mol. α_1-Naphtol-… monosulfos. (Nevile-Winther) einwirken läfst. Der so erhaltene Farbstoff ers… auf gebeizter und ungebeizter Wolle sehr klare, blaustichig rote Nüancen, die … durch hervorragende Echtheit gegen S. und Wäsche, Licht und Walke auszeich… (Patentbl. **16**. 449. DRP. 81 036. 6/2. 94.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld, *Darstellung fuchsinroter Azofarbstoffe aus der α_1-α_4-Dioxynaphtalin-mono-, bezw. -disulfosäure* S. … dem Verf. des Patentes Nr. 54 116 u. der Zusätze desselben zur Darst. fuchsinr… Azofarbstoffe werden an Stelle der dort verwendeten Diazoverbb. hier die Diazop… von aromatischen Amidoketonen, ferner die Diazoverbb. der Ester, Amide u. Ani… von aromatischen Amidocarbonss. mit α_1-α_4-Dioxynaphtalin-α_2-monosulfos. S, b… α_1-α_4-Dioxynaphtalin-α_2-β_1-disulfos. S gekuppelt. Zur Verwendung kommen die … azoverbb. von p-Amidobenzophenon, p-Amidobenzoësäuremethylester, p-Amidoben… säureäthylester, p-Amidobenzoësäurebenzylester, p-Amidobenzamid, bezw. p-Am… benzanilid. Die so erhaltenen Farbstoffe erzeugen auf Wolle in schwefelsaurem … ausgefärbt fuchsinrote Nüancen, welche sich zum Teil durch absolute Alkaliech… auszeichnen. Das Verf. zur Darst. dieser neuen Farbstoffe erfolgt in der allge… üblichen Weise, d. h. man läfst die Diazoderivate von aromatischen Amidoket… von Estern, Amiden oder Aniliden der Amidocarbonss. etc. auf die genannten α_1… Dioxynaphtalinsulfoss. (zweckmäfsig in schwach essigsaurer Lsg.) einwirken. (Pat… **16**. 450. DRP. 81 152. 31/3. 93. — V. Zus.-Pat. zu 54 116. 25/10. 89.; vgl. C. … 520 und IV. Zus.-Pat. zu 75 357; vgl. C. **94**. 575.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung beizenfärbenden Farbstoffen aus nitriertem Anthrachinon.* In der Patentschrift … 79 768 wurde ein Verf. zur Darst. von Farbstoffen beschrieben, welches darin be… dafs Dinitroanthrachinon, dessen Isomere, sowie die Sulfoss. derselben mit konz. … rauchender Schwefels. bei Ggw. von Bors. erhitzt werden. Es ist nicht notwe… das Dinitroanthrachinon oder das rohe Gemisch von Nitroanthrachinon, wie es … Nitrieren von Anthrachinon erhalten wird, erst vorher in fester Form zu isol… sondern man kann zweckmäfsig die Nitrierung u. die Darst. der Farbstoffe zu … zusammenhängenden Operation vereinigen, indem man das Anthrachinon in … Schwefels. löst, die berechnete Menge des Nitrierungsmittels zusetzt und nun … einigem Stehen oder sofort mit Bors. bis zur Bildung des Farbstoffes erhitzt. … kann ferner in dem Verf. des Hauptpatentes, sowie in dem vorstehend beschrieb… statt des Dinitroanthrachinons auch Mononitroanthrachinon oder Gemische von M… und Dinitroanthrachinon verwenden. Die aus Mononitroanthrachinon erhaltenen … stoffe färben Beizen in erheblich röteren Nüancen an, als die Farbstoffe aus Di… anthrachinon. (Patentbl. **16**. 451. DRP. 81 244. 10/12. 93. — I. Zus.-Pat. zu 79… 20/7. 93.; vgl. C. **95**. I. 1015.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Hydroxylierung von Anthrachinon durch Einwirkung von Schwefelsäure bei Gegenwart von salpeter… Säure und Borsäure.* In den Patentschriften Nr. 79 768 und 81 244 wurde ge… dafs beim Behandeln von Anthrachinon mit Salpeters. u. Erhitzen der entstande… Nitroprodd. bei Ggw. von Bors. mit konz. oder rauch. Schwefels. Oxyanthrachi… derivate entstehen, während bei Abwesenheit von Bors. die Rk. zu weit geht u… Bildung unbrauchbarer Produkte. Die Salpeters. kann nun in diesem Verf. d… salpetrige S. ersetzt werden. Man verfährt zweckmäfsig in der Weise, dafs man … weder in die erhitzte Lsg. von Anthrachinon und Bors. in Schwefels. salpetrig… einleitet, oder dafs man die Ingredienzien zunächst in der Kälte zusammenbri… wobei an Stelle der salpetrigen S. deren Salze verwendet werden können, und d… auf höhere Temperaturen erhitzt. (Patentbl. **16**. 451. DRP. 81 245. 15/12. 93. … II. Zus.-Pat. zu 79 768. 20/7. 93.; vgl. C. **95**. I. 1015 und I. Zus.-Pat. zu 81 … vorstehend.)

Schlufs der Redaktion: den 27. Aug. 1895.

Chemisches Central-Blatt.

1895 Band II. Nr. 12. 18. September.

Allgemeine und physikalische Chemie.

C. E. Linebarger, *Über die Dampfspannungen von Gemischen flüchtiger Flüssigkeiten.* Der Vf. bestimmte die Dampfspannungen von Gemischen solcher Fll., die mit einander vollständig mischbar sind, und deren Moleküle im flüssigen Zustande nicht associiert sind. Es wurde nicht nur die Gesamtspannung gemessen, sondern die Zus. der Gase wurde ermittelt, so daſs die Dampfspannung jedes Bestandteils der Mischung festgestellt wurde. Nach einer eingehenden historischen Übersicht, in welcher namentlich die Theorien von PLANCK und von NERNST, sowie die Verss. von WINKELMANN besprochen werden, giebt der Vf. eine Beschreibung der Versuchsanordnung und Berechnung. Das Flüssigkeitsgemisch wurde in einen Kaliapparat gegeben von der Art, wie sie für die Kohlensäurebestimmung bei der Elementaranalyse benutzt werden, der aber mit fünf Kugeln versehen war. Der App. wurde gewogen, dann wurde ein genau gemessenes Luftvolum von bekanntem Druck durch den App. geleitet, und letzterer wurde wieder gewogen. Der Gewichtsverlust ergab die Menge der verdampften Substanz. Um deren Zus. bequem feststellen zu können, wurden nur solche Gemische untersucht, deren einer Bestandteil eine S. oder eine Halogen- oder Schwefelbestimmung war. Im ersteren Falle wurde das Luftdampfgemisch durch gemessene Kalilauge geleitet u. die Menge der S., welche im Dampf vorhanden war, durch Zurücktitrieren mit Normalsäure bestimmt. Im anderen Falle wurde das Luftdampfgemisch durch erhitzten Kalk geleitet, und die Menge des dabei gebildeten Chlorcalciums etc. wurde gewichtsanalytisch oder maſsanalytisch ermittelt und aus ihr die Halogenverb. bestimmt.

Zur Kontrolle der Methode wurden die Dampfspannungen von reinen Fll. in dem App. bestimmt und die Resultate mit den von YOUNG, REGNAULT und RAMSAY angegebenen verglichen. Die Übereinstimmung war gut, solange die Dampfspannung weniger als 100 mm Quecksilber betrug und der Fehler war bei Dampfspannung bis 150 mm kleiner als 2 mm; bei gröſseren Dampfspannungen stiegen die Fehler bis auf 11 mm. Da in allen Fällen die Dampfspannungen der reinen Fll. nach derselben Methode bestimmt wurde wie die der Gemische, verliert die Fehlerquelle an Bedeutung. Alle Verss. wurden bei 34,8° in einem durch einen Thermostaten auf gleicher Temperatur erhaltenen Wassergefäſs angestellt. Es werden folgende Verss. mitgeteilt:

Benzol und Monochlorbenzol.

Moleküle C_6H_5Cl in 100 Mol. der Fl.	Dampfspannung von C_6H_5Cl Millimeter	Dampfspannung von C_6H_6 Millimeter
0	0	145,4
15,18	1,7	124,6
29,08	6,6	101,3
65,06	12,3	51,3
79,21	19,1	27,9
100	20,3	0.

Toluol und Monochlorbenzol.

Moleküle C_6H_5Cl in 100 Mol. der Fl.	Dampfspannung von C_6H_5Cl Millimeter	Dampfspannung von Toluol
0	0	46,8
18,96	4,3	38,2
41,82	8,1	27,6
76,71	17,5	8,2.

Benzol und Monobrombenzol.

Moleküle C_6H_5Br in 100 Mol. der Fl.	Dampfspannung von C_6H_5Br	Dampfspannung von C_6H_6
30,33	2,6	103,1
100	8,0	0.

Benzol und Chloroform.

Moleküle $CHCl_3$ in 100 Mol. der Fl.	Dampfspannung von $CHCl_3$	Dampfspannung von C_6H_6
16,97	39,6	123,5
50,53	130,7	74,3
59,47	162,2	59,2
100	289,2	0.

(Wird fortgesetzt.) (J. Amer. Chem. Soc. **17**. 615—52. August.) BODLÄN

G. Paul Drossbach, *Über periodische Intensitätsschwankungen der Erdsch und ihr Einfluſs auf Atomgewichtsbestimmungen.* Wird ein Metallkonus von ü stumpfem Scheitelwinkel mit einem Quecksilberhorizonte in Berührung gebrach müssen die geringsten Niveauschwankungen dieses Conus einem Quantitätsstrom denkbar verschiedensten Widerständen bieten. Für den Vers. wurde der Con eine Metallfeder gehängt. Der Widerstand änderte sich vom Morgen bis A Durch Auflegen von Gewichten wurde die Differenz der Schwerewirkung ausgeg und somit direkt bestimmt. Die Differenz zwischen Morgen u. Abend scheint 0, pro 100 g zu betragen. Dies weist auf eine Geschwindigkeit der Schwerebew von 380—400 Mill. m hin. Der Unterschied zwischen Mitternacht u. Mittag s etwas gröfser zu sein, so dafs das Maximum der Schwerewirkung auf Mitterna Morgen fällt. (Chem.-Ztg. **19**. 1383—84. 31/7.) MEY

Paul Lemoult, *Thermische Untersuchungen über die Cyanursäure.* Ent den bisherigen Angaben, nach welchen Cyanurs. zu 40 g pro Liter l. sein soll, Vf., dafs W. von 8° nur 1,5 g S. löst. Die Löslichkeit wächst langsam mit Temperatur. Für die Bildungswärme der Cyanurs. wurde folgende Gleichung gestellt:

$$C_3 + N_3 + O_3 + H_3 = C_3N_3O_3H_3 \ldots\ldots +165{,}06 \text{ Cal.}$$

Die Lösungswärme der Cyanurs. ist −3,2 Cal., für die Bildung des Hy wurde folgender Wert gefunden:

$$C_3H_3N_3O_3 + 2H_2O = C_3H_3N_3O_3 \cdot 2H_2O \ldots\ldots +0{,}88 \text{ Cal.}$$

Die Lösungswärme des Hydrats ist gleich −6,88 Cal.

Neutralisationswärme der gelösten Säure. Die Cyanurs. ist eine schwach Methylorange giebt mit derselben die gelbe Farbe, Phenylphtaleïn wird dagegen färbt, Lackmus gerötet, Blau CBBBB wird nicht verändert. Vf. bestimmt thermischen Wert der drei Basizitäten der S. durch allmählichen Zusatz von N 1 Mol. Cyanurs. in 120 l W. gelöst wurde mit verd. NaOH neutralisiert:

1. Zusatz von ½ NaOH . . .	3,86 Cal.	6,78	Gesamt: 12,82 Cal.
2. „ „ „ „ . . .	2,92 „		
3. „ „ „ „ . . .	2,20 „	4,32	
4. „ „ „ „ . . .	2,12 „		
5. „ „ „ „ . . .	1,22 „	1,72	
6. „ „ „ „ . . .	0,70 „		

Fernere Zusätze von NaOH hatten keinen merklichen thermischen Effekt. Ganz ähnlich waren die Resultate mit KOH und NH_3. Der Zusatz von 3 Mol. Base nacheinander zu der dreibasischen Cyanurs. bewirkt also einen verschiedenen thermischen Effekt. Die Cyanurs. ist also wie die Phosphors. eine „gemischte" S. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 351—54. [19/8.*].) HESSE.

J. Guinchant, *Verbrennungswärme einiger β-Ketonester.* Im allgemeinen bewirkt die Substitution von CH_3CO — an Stelle eines H-Atoms der neutralen Verbb. eine Erhöhung der Verbrennungswärme um ca. 225 Cal. z. B. Aceton hat ein um 223,7 Cal. gröfsere Verbrennungswärme als Methan, die Verbrennungswärme des Acetophenons ist um 225,4 Cal. gröfser als die des Bzls. Vf. hat diese Betrachtung auf die sog. Methinderivate übertragen. Von einer Reihe von Verbb. dieser Gruppe wurde die Verbrennungswärme durch Verbrennen in der kalorimetrischen Bombe von MAHLER bestimmt. Vf. schliefst aus seinen Verss., dafs bei diesen Verbb. die Differenzen geringer als 225 Cal. sind. Beim Vergleich der Verbrennungswärme des acetylierten Prod. mit dem nicht acetylierten Prod. wurden folgende Differenzen gefunden:

Zwischen	Acetylaceton und Aceton	192,3 Cal.
„	Acetylcyanessigsäuremethylester und Cyanessigsäuremethylester	213,4 „
„	Acetylcyanessigsäureäthylester und Cyanessigsäureäthylester . .	207,3 „
„	Acetylmalonsäuremethylester und Malonsäuremethylester . . .	200,7 „
„	Diacetylessigsäureäthylester und Acetessigester	218,8 „
„	Acetessigsäuremethylester und Essigsäuremethylester	198,8 „

Beim Vergleich des Acetylacetons mit der isomeren Angelikas. (635,1 Cal.) und Tiglinsäure (626,6 Cal.) ergiebt sich, dafs die Verbrennungswärme des Acetylacetons (616,3 Cal.) geringer ist, als die der isomeren Carboxylss. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 354—57. [19/8.*] Fakultät d. Wissensch. in Nancy. Lab. von Prof. HALLER.) HESSE.

A. Bouffard, *Bestimmung der bei der alkoholischen Gärung entwickelten Wärme.* Nach der von FABRE und SILBERMANN angegebenen Gleichung findet man für die Zers. der Glucose folgenden Wärmewert:

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2 \ldots\ldots +71 \text{ Cal.}$$

BERTHELOT berechnet dagegen +33 Cal., während nach PASTEUR sich 32,07 Cal. ergeben. Vf. hat die bei der Gärung entwickelte Wärmemenge direkt bestimmt, indem er 1 l Most in einem Kalorimeter vergären liefs. Die Menge des vergorenen Zuckers wurde aus der entwickelten CO_2 berechnet. Im Mittel von vier Verss. wurde unter Anbringung verschiedener Korrekturen 23,5 Cal. für 180 g Zucker gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 357—60. [19/8.*].) HESSE.

Anorganische Chemie.

H. Traube, *Über die Isomorphie von Nitraten, Chloraten, Bromaten (Jodaten) zweiwertiger Elemente. (Mit einer Figur.)* Da die Isodimorphie des chlorsauren u. salpetersauren Natrons bekannt ist, u. die Beziehungen der Nitrate zu den Chloraten,

Bromaten, Jodaten eingehend untersucht sind, suchte Vf. festzustellen, ob sich Mischkrystalle von Nitraten, Chloraten und Bromaten zweiwertiger Elemente darstellen lassen und welche Formen dieselben aufweisen. Er stellte Mischkrystalle dar von 1. salpetersaurem und chlorsaurem Barium. Aus einer Lsg. mit gleichen Gewichtsteilen BaN_2O_6 und $BaCl_2O_6$ schieden sich reguläre (Oktaëder mit Würfelflächen), optisch anomale (bei senkrecht einfallendem Licht Doppelbrechung und Felderteilung) Krystalle von 7 Mol. BaN_2O_6 + 1 Mol. $BaCl_2O_6$ mit D. 3,343 ab, also von der Form des Nitrats. $3\,BaCl_2O_6$ mit $1\,BaN_2O_6$ ergaben Krystalle von der Chloratform, welche bestanden aus 10 Mol. $BaCl_2O_6$ + H_2O + 1 Mol. BaN_2O_6 + H_2O (89,9 + 9,1%) mit D. 3,091. Die monoklinen Krystalle waren in der Richtung der Vertikalaxe stark ausgezogen, hatten a : b : c = 1,145 48 : 1 : 1,215 97, β = 93° 48′ 6″ und an Formen (110), (100), (101). — 2. salpetersaurem und bromsaurem Barium. $3\,BaN_2O_6$ auf $1\,BaBr_2O_6$ ergaben wasserfreie, reguläre Krystalle von der Form des reinen Nitrats aus 16 Mol. BaN_2O_6 + 1 Mol. $BaBr_2O_6$ (94,1 + 5,9%) mit D. 3,241. Diese Mischkrystalle waren ebenfalls optisch anomal. Gleiche Teile von BaN_2O_6 und $BaBr_2O_6$ lieferten wasserhaltige, monokline Krystalle aus 21 Mol. $BaBr_2O_6$ + H_2O + 1 Mol. BaN_2O_6 + H_2O (95,5 + 4,5%) mit D. 3,762. Sie hatten die Form des reinen Bromats, a : b : c = 0,152 05 : 1 : 1,402 42, β = 90° 4′ 49″ und an Formen (110), (100), (101). — 3. salpetersaurem und chlorsaurem Strontium. Gleiche Lsgg. von SrN_2O_6 und $SrCl_2O_6$ ergaben reguläre (Oktaëder mit Würfel), optisch anomale Mischkrystalle von 14 Mol. SrN_2O_6 + 1 Mol. $SrCl_2O_6$ (92,8 + 7,2%) mit D. 3,011. $5\,SrCl_2O_6$ auf $1\,SrN_2O_6$ schieden Krystalle von der Form des wasserfreien Chlorats aus 6 Mol. $SrCl_2O_6$ + 1 Mol. SrN_2O_6 (83,3 + 16,7%) mit D. 3,11 aus. Sie waren rhombisch-hemimorph mit o (111), s (131), m (110). Aus den Unterss. geht hervor, daſs sich die gewünschten Mischkrystalle darstellen lassen, daſs die Verbb. $SrCl_2O_6$ und SrN_2O_6 isodimorph sind, u. daſs die Mischbarkeit nicht stark ist. (Z. Krystall. **23**. 131—38. [März 1894]. Berlin. Lab. des mineral.-petrogr. Inst. d. Univ.) HAZARD.

A. Fock, *Krystallographisch-chemische Untersuchungen. 15. Reihe.* 1. Amidochromsaures Kalium, $K(NH_2)CrO_3$, monoklin mit 1,028 32 : 1 : 1,7751 und ac = 88° 3′ in tafelförmigen Krystallen nach der Basis. Die vordere Pyramide vorherrschend, bezw. allein vorhanden, die hintere und das Hemidoma untergeordnet. — 2. Amidochromsaures Ammonium, $(NH_4)(NH_2)CrO_3$, monoklin mit 1,0310 : 1 : 1,8243 und ac = 85° 43′ in tafelförmigen Krystallen nach der Basis, vordere Hemipyramide gewöhnlich vor der hinteren vorherrschend. — 3. Amidochromsaures Lithium, $Li(NH_2)CrO_3$, triklin mit 0,5578 : 1 : 0,5548, bc = 81° 56′, ac = 91° 0,5′ und ab = 83° 29,5′ in nach der Vertikalaxe prismatischen Krystallen mit vorherrschendem Brachypinakoid, nach dem auch ziemlich vollkommene Spaltbarkeit herrscht. — 4. Chlorchromsaures Lithium, $LiClCrO_3$, monoklin mit 1,1589 : 1 : ? und ac = 64° 50′ in dünnen, nach der Vertikalaxe verlängerten Tafeln. Randflächen werden in der Regel nur vom Prisma gebildet. — 5. Salzsaures Luteokobalthydroxylamin, $Co_2Cl_4.12NH_3O$, monoklin mit 0,9358 : 1 : ? und ac = 84° 7′ in nach der Vertikalaxe prismatischen Krystallen. Von Endflächen ist nur die Basis vorhanden, nach der auch deutliche Spaltbarkeit zu beobachten ist. — 6. Hydrazinsulfat, $N_2H_4.H_2SO_4$, rhombisch, und zwar sphenoïdisch-hemiëdrisch mit 0,901 17 : 1 : 0,604 04 in tafelförmigen Krystallen nach dem Makropinakoid, neben dem nur das primäre Prisma noch eine hervorragende Entw. findet. (Forts. s. S. 591.) (Z. Krystall. **23**. 215. Berlin.) HAZARD.

J. W. Retgers, *Über die Dimorphie des Natriumchlorats.* Von der durch MALLARD beobachteten Dimorphie des $NaClO_3$ behauptete WYROUBOFF, sie entstünde infolge einer Verunreinigung mit $KClO_3$. Vf. reinigte das käufliche Natrium chlori-

cum puriss. und fand trotzdem beim Eindampfen oft doppeltbrechende Partien, die sich rasch in das reguläre Salz umsetzten. Hatte sich aber stabiles Salz gebildet, so entstand weiterhin doppeltbrechendes niemals. Möglich bleibt immerhin, dafs die Anwesenheit von Lösungsgenossen die Bildung der labilen Modifikation begünstigt. In einem Anhang zieht Vf. die Isomorphie und Isodimorphie von $KClO_3$ u. $NaClO_3$ in Zweifel, indem beim Auskrystallisieren aus gemeinschaftlich gebildeten wss. Lsgg. beide Arten der gleichzeitig in der Lsg. entstandenen Krystalle höchstens Spuren von Mischung aufwiesen. (Z. Krystall. **23**. 266—68. [Haag].) HAZARD.

William Crookes, *Das Spektrum des Heliums.* Es wurden fünf Proben Helium aus folgenden Quellen untersucht, aus Cleveït, Uranpecherz von HILLEBRAND gesandt, Bröggerit, Bröggerit von BRÖGGER gesandt, u. ein Gas aus mehreren Quellen, das so weit als möglich durch RAMSAY gereinigt worden war. Es wurden bei den Unterss. keine inneren Elektroden angewandt, sondern das verd. Gas wurde durch Induktionsströme, deren Pole aufsen angebracht waren, zum Leuchten gebracht. Die Wellenlängen und Intensitäten von zahlreichen Linien werden angegeben. Von den stärkeren Linien scheinen die folgenden dem Gase aus Uranpecherz eigentümlich zu sein: 4735,1, 4658,5, 4428,1, 4424,0, 4399,0, 4378,8, 4371,0, 4348,4, 4198,6, 4189,9, 4186,5, 4157,6, 3948,2 und 3642,0. In allen Proben sind folgende starke Linien vorhanden: 7065,5, 6678,1, 5876,0, 5015,9, 4922,6, 4713,4, 4471,5, 4386,3, 4258,8, 4012,9, 3962,3, 3890,5, 3888,5, 3885,9, 3819,4 und 3705,4. 27 Linien des Heliums sind wahrscheinlich mit Linien der Chromosphäre identisch. Gewisse Linien sind in einer Probe des Gases stark und in einer anderen schwach oder fehlen darin, so dafs es wahrscheinlich ist, dafs zwei Elemente im Helium gemischt sind. (Chem News **72**. 87—89. 23/8.) BODLÄNDER.

H. Kayser, *Notiz über Helium und Argon.* Den Quellen von Wildbad im Schwarzwald entströmt ein Gas, das nach einer älteren Analyse 96% Stickstoff enthalten soll. 450 ccm des Gases wurden mit Sauerstoff in Ggw. von Natronlauge den elektrischen Funken ausgesetzt. Es blieben nach Entfernung des Sauerstoffes 9 ccm eines Gemisches, das bei der spektroskopischen Unters. die Linien des Argons und des Heliums gab, und zwar von letzterem sowohl die Linie D_3 des eigentlichen Heliums, als die grüne Linie 501,6 $\mu\mu$ des dem Gase aus Bröggerit beigemengten ungenannten Gases. Das Auftreten des Heliums in den Quellengasen von Wildbad beweist, dafs auch Helium in die Atmosphäre gelangen kann; in der That fand der Vf. im Argon aus der Atmosphäre von Bonn die Linien D_3 und 388,9 $\mu\mu$ des Heliumspektrums. (Chem. News **72**. 89. 23/8. Bonn; Chem.-Ztg. **19**. 1549. 28/8.) BODLÄNDER.

E. Donath, *Verhalten des Aluminiums gegen Wasser u. dergl.* Aluminiumhartblech wurde durch luftfreies, kochendes destilliertes W. nicht angegriffen, von natürlichem kochenden W. dagegen merklich. $CaSO_4$-haltiges W. war ohne Einw., Lsgg. von Chloriden und besonders von Nitraten lösten es ziemlich bedeutend. Fette und Fettss. waren auch bei Luftzutritt nahezu ohne Einw. Geschmolzenes, wasserfreies Phenol veränderte bei 60-stünd. Einw. das Al nicht; dagegen rief kochende 10%ige Phenollsg. die Bildung mehrerer kleiner, gelber Flecken hervor, wobei etwas Al gel. wurde. Vf. schreibt dies hauptsächlich der Wirkung des lufthaltigen W. zu, welche durch das Phenol nur unterstützt wird. (DINGL. Pol. J. **295**; Z. Angew. Ch. **1895**. 141.) SCHMITZ-DUMONT.

Zmerzlikar, *Verhalten des Aluminiums gegen Wasser u. dergl.* Es wird zu den unter vorstehender Überschrift von E. DONATH (s. vorst. Ref.) veröffentlichten Verss. bemerkt, dafs Al sich unter lebhafter Rk. und H-Entw. löst. Hieran anknüpfend, erklärt Vf., dafs das von SCHULZE beobachtete Auftreten von Anthracen bei Destil-

lation von Carbols. auf Irrtum beruhen müsse, es bildeten sich dabei zwar Pro vom Ansehen des Anthracens, welche indessen Pyrocresole seien. (Z. Angew. C **1895**. 468.) SCHMITZ-DUMONT.

H. Köhler, *Über das Auftreten von Anthracen bei der Destillation roher Carb säure.* Vf. hält gegenüber den Zweifeln von ZMERZLIKAR (s. vorst. Ref.) das v ihm in einem Falle nachgewiesene Auftreten von Anthracen bei Destillation der hoc siedenden Anteile einer rohen Carbols. aus Leichtöl aufrecht (s. vorst. Ref.). (Angew. Ch. **1895**. 15/8. Worms.) SCHMITZ-DUMONT.

Edward Hart, *Notiz über die Reinigung von Beryllsalzen.* Die Abscheidu der Thonerde von der Beryllerde durch Ammoniumcarbonat ist unbequem u. unv ständig, weil auch Thonerde dabei in Lsg. bleibt. Auch durch Behandlung m Chlorammoniumlsg. werden die beiden Oxyde nicht getrennt. Zur bequemen Tr nung schliefst man das Material (Beryll) mit Kaliumnatriumcarbonat auf, pulvert d Schmelze, wäscht mit W. aus, behandelt sie mit H_2SO_4 u. dampft damit zur Trock um die Kiesels. unl. zu machen. Die aus diesem Material erhaltene Sulfatlsg. wi eingedampft und mit überschüssigem Kaliumsulfat versetzt. Es scheidet sich d Hauptmenge der Thonerde als Alaun aus, der durch Umkrystallisieren gerei wird. In den Mutterlaugen wird durch Kaliumchlorat das Eisen vollständig in Ox übergeführt, und das Eisenoxyd und die Thonerde werden durch vorsichtigen Zus von Natriumcarbonat ausgeschieden; man setzt letzteres in kleinen Mengen so lan zu, bis die Lsg. nach dem Kochen keine gelbe Farbe mehr zeigt. Aus dem Filt fällt man die Beryllerde durch weiteren Zusatz von Natriumcarbonat; dieselbe i vollkommen l. in HCl, giebt keine Bläuung mit Ferrocyankalium, ist in Ammoniu carbonat und Ätzkali völlig löslich, und die Lsg. in Ammoniumcarbonat giebt a Ammoniumoxalat keinen Nd. (J. Amer. Chem. Soc. **17**. 604—5. August. Bost Meeting. [28/12.* 94.].) BODLÄNDER.

J. W. Ling, *Zur Thoriumfrage.* Rohstoffe für Thoriumpräparate sind in erst Linie Thorit (Skandinavien) und Monazitsand (Amerika, besonders Brasilien). Erste enthält Thorium als Silikat mit ca. 50% Thoroxyd, letzterer, als der weniger selte wird fast ausschliefslich verarbeitet für die Gasglühlichtbeleuchtung und ist im gü stigen Falle 3—4%ig. Die Analyse bietet Schwierigkeiten. Nachdem durch Erhitz mit konz. H_2SO_4 der Sand aufgeschlossen und die schwach saure Lsg. eventuell mi H_2S behandelt ist, beruht die Isolierung des Thoriums darauf, dafs sein Sulfat mi K_2SO_4 ein Doppelsalz liefert, das in k. gesättigter K_2SO_4-Lsg. unl. ist, u. dafs sei durch Zersetzen des Doppelsalzes mit HCl und Fällen mit Oxals. erhaltenes Oxal in kochender Ammoniumoxalatlsg. gelöst wird. Das Oxalat wird durch Glühen i Oxyd verwandelt und als solches gewogen. Es ist ratsam, zur Begutachtung al Durchschnittsmuster immer 10—20 kg fabrikatorisch zu verarbeiten. Neuerdings wir der Monazitsand in Amerika bereits auf Thoriumoxalat verarbeitet und dieses nac Europa abgesetzt, wo dasselbe über das Sulfat und das aus letzterem gefällte, i Salpeters. ll. Hydrat in Nitrat, $Th(NO_3)_4$, umgewandelt wird. Der Gehalt der Th riumpräparate des Handels an Th. schwankt infolge des verschiedenen Wassergehal ganz wesentlich. Die Gehaltsbestimmung des Nitrats erfolgt durch vorsichtiges Er hitzen im Platintiegel, bis alle Salpeters. entwichen ist, u. Glühen auf dem Gebläs Für Inkandescenzzwecke mufs es thunlichst eisen- u. alkalifrei sein. (Chem.-Ztg. 18 1468—69. 14/8. New-York.) HAEFCKE.

Edgar F. Smith und **Harry B. Harris**, *Die Einwirkung von Phosphorpenta chlorid auf die Dioxyde von Zirkonium und Thorium.* Es wurde Phosphorpenta chlorid mit geglühtem Zirkoniumoxyd in ein evakuiertes Glasrohr eingeschmolzen u. erhitzt. Bei 190° C. trat eine Umsetzung ein; durch Destillation im Chlorstrom

den Phosphorpentachlorid und das bei der Rk. entstandene Phosphoroxychlorid ernt, u. die durch Sublimation bei 190° erhaltenen Krystalle wurden untersucht. reagierten mit W. unter zischendem Geräusch, Abscheidung von Zirkoniumoxyd und Bildung von HCl. Die Menge der beiden Prodd. stimmte zu der mel $ZrCl_4$. Auch Thoriumdioxyd giebt bei 240° unter sonst gleichen Bedingungen Phosphorpentachlorid ein Tetrachlorid der Formel $ThCl_4$. Die Rkk. sind also en von SiO_2, TiO_2 u. SnO_2 mit PCl_5 analog. (J. Amer. Chem. Soc. **17**. 654—56. ust. Univ. of Pennsylvania.) BODLÄNDER.

Raoult Varet, *Untersuchungen von Verbindungen des Quecksilbercyanids mit oriden.* Durch Einw. von $Hg(CN)_2$ auf Metallchloride entstehen Doppelverbb. der Formel $2Hg(CN)_2.M''Cl_2.nH_2O$. GEUTHER betrachtet diese Verbb. als ppelverbb. eines Doppelcyanids mit Merkurichlorid. Es würde also z. B. die : $2Hg(CN)_2.2KCl = Hg(CN)_2.2KCN.HgCl_2$ stattfinden. Vf. hat eine Reihe dieser rbb. untersucht. Von seinen Resultaten seien folgende Bildungsgleichungen erwähnt:

$2Hg(CN)_2 + 2NaCl + 2{,}5H_2O = 2Hg(CN)_2.2NaCl.2{,}5H_2O$ . . . . . + 7,95 Cal.
$2Hg(CN)_2 + 2(NH_4)Cl + 1{,}5H_2O = 2Hg(CN)_2.2(NH_4)Cl.1{,}5H_2O$ . . + 1,18 „
$2Hg(CN)_2 + BaCl_2 + 5H_2O = 2Hg(CN)_2.BaCl_2.5H_2O$ . . . . . +13,55 „
$2Hg(CN)_2 + SrCl_2 + 6H_2O = 2Hg(CN)_2.SrCl_2.6H_2O$ . . . . . +21,25 „
$2Hg(CN)_2 + CaCl_2 + 6H_2O = 2Hg(CN)_2.CaCl_2.6H_2O$ . . . . . +26,1 „
$2Hg(CN)_2 + MgCl_2 + 6H_2O = 2Hg(CN)_2.MgCl_2.6H_2O$ . . . . . +40,4 „
$2Hg(CN)_2 + ZnCl_2 + 7H_2O = 2Hg(CN)_2.ZnCl_2.7H_2O$ . . . . . +23,8 „
$Hg(CH)_2 + CdCl_2 + 2H_2O = Hg(CN)_2.CdCl_2.2H_2O$ . . . . . + 6,48 „

Aus den thermochemischen Daten, sowie aus dem Verhalten der Doppelcyanide en Lösungen von Pikrins. und Pikraten (**91**. I. 662) schliefst Verfasser, dafs den ppelcyaniden die allgemeine Formel $2Hg(CN)_2.M''Cl_2$ zukomme. Beim Erhitzen Lsgg. der Cyanide konstatiert man bei Zusatz von Kaliumpikrat eine schwache, e Färbung, ein Beweis, dafs in der Wärme nicht die gesamte Menge Cyan an Hg unden geblieben ist. Erhitzt man Lsgg. von $Hg(CN)_2$ und des Chlorides jede für h, so wird die Farbe von rotem Lackmuspapier nicht verändert, beim Mischen der sg. wird das Papier gebläut. In der Kälte tritt diese Rk. nicht ein. (C. r. d. cad. des sciences **121**. 348—51. [19/8.*].) HESSE.

Organische Chemie.

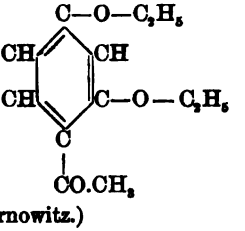
A. Fock, *Krystallographisch-chemische Untersuchungen. 15. Reihe.* (Nr. 1—6 S. 588.) 7. *β-Methylnaphtalin*, $C_{10}H_7.CH_3$, F. 41—42°, monoklin mit 1,3040 : 1 : ? a c = 76° 44′ in tafelförmigen, nach der Basis spaltbaren Krystallen. — 8. Dihyl-m-amidophenol, $C_6H_4{<}^{OH}_{N(C_2H_5)_2}$, krystallisiert aus Bzl., F. 72°, rhomch mit 0,9174 : 1 : 1,0175 in grofsen, sehr Oktaëdern ähnelnden Krystallen. — Trimethylbernsteinsäure, $C_7H_{12}O_4$, krystallisiert aus W., F. 131°, rhombisch t 0,8297 : 1 : 0,6585 in nach der Vertikalaxe prismatischen, nach dem Brachynakoid und dem Brachydoma ziemlich vollkommen spaltbaren Krystallen. — Monoäthylcamphoronsäureester, $C_6H_{11}\begin{cases}COOC_2H_5\\COOH\\COOH\end{cases}$, krystallisiert aus A., F. 8—129°, monoklin mit 1,7838 : 1 : 1,0180 und a c = 78° 24′ in nach dem Orthonakoid tafelförmigen Krystallen, neben dem stets noch ein Hemidoma vorherrscht. ie Krystalle sind meist nach dem Orthopinakoid verzwillingt und spaltbar nach nselben, dem Hemidoma, u. wenig vollkommen nach der Basis. — 11. Dimethyl-

pyrazinchlormethylplatinchlorid, $(C_6H_8N_2—CH_2Cl)_2PtCl_4$, krystallisiert aus W., monoklin mit 1,8909 : 1 : 1,4801 und ac = 84° 2′ in nach der Symmetrieaxe prismatischen Krystallen, die regelmäfsig nur an einem Ende ausgebildet sind. — 12. Diäthylpiperazinplatinchlorid, $C_8H_{18}N_2.2HCl.PtCl_4$, krystallisiert aus W., monoklin mit 1,2059 : 1 : 0,6311 u. ac = 82° 40′ in nach der Basis oder einem Hemidoma tafelförmigen Krystallen, welche beiden Flächen regelmäfsig nach einer vizinalen Querfläche gestreift sind, und zwar findet sich die Streifung nur auf je einer Fläche, während die parallele Gegenfläche gleichmäfsig spiegelt (Hemiëdrie?). — 13. β-Dimethylpiperazingoldchlorid, $C_6H_{14}N_2.2HCl + 2AuCl_3 + 3H_2O$, krystallisiert aus W., triklin mit 0,761 27 : 1 : 1,0523, bc = 78° 45′, ac = 123° 26′, ab = 108° 44,5′ in leicht verwitternden, nach der Basis tafelförmigen Krystallen. — 14. Dimethylpiperazinquecksilberchlorid, $C_6H_{14}N_2.2HCl + 4HgCl_2$, krystallisiert aus W., F. 235—236°, monoklin, hemimorph mit 1,6714 : 1 : 2,4200 und ac = 64° 9′ in nach der Vertikalaxe kurz prismatischen Krystallen. — 15. Homoconiinjodkadmium, $C_9H_{19}N.HJ.CdJ_2$, krystallisiert aus W., F. 131—132°, monoklin mit 1,5368 : 1 : 1,7553 und ac = 77° 50′ in schwach gelblichen, nach der Symmetrieaxe prismatischen Krystallen, die nach der Basis vollkommen spalten. — 16. 2-Methylpyrazin-5-carbonsäure:

krystallisiert aus W., F. 201—202°, rhombisch mit 0,751 27 : 1 : 1,1490 in nach der Vertikalaxe prismatischen, nach der Basis vollkommen spaltbaren Krystallen, die regelmäfsig nur an einem Ende ausgebildet waren. (Z. Krystall. **23**. 215—26. Berlin.)

HAZARD.

R. Scharizer, *Die Krystallgestalt des Diäthylresacetophenons. Mit drei Figuren.* $C_{12}H_{16}O_3$ ist triklin mit 0,5119 : 1 : 0,4796 und bc = 93° 13′, ac = 111° 53′, ab = 81° 31′. Die Krystalle sind tafelförmig nach (010) oder nach $(\bar{1}11)$ ausgezogen. Als Strukturformel wird angegeben:



(Z. Krystall. **23**. 259—61. Czernowitz.) HAZARD.

Fuchs und **Schiff**, *Über Petrolsäuren.* Vf. isolierten aus einem der alk. Rückstände einer Petroleumraffinerie entstammenden hellgelben Öl ein Gemisch von 66,78% *Mononaphtencarbonsäure*, $(C_{10}H_{18}O_2)$, mit der Säurezahl 329,4, und 33,22% *Oktonaphtencarbonsäure*, $(C_9H_{16}O_2)$, mit der Säurezahl 358,9. Das Säuregemisch wurde esterifiziert, indem 500 g derselben mit 800 g reinem, absol. A. versetzt und in die Mischung unter Umrühren 500 g konz. H_2SO_4 getropft wurden. Es wurden zwei Fraktionen getrennt, deren K. 215—225°, bezw. 225—235° betrug. Die Ester riechen nur in konz. Zustande angenehm fruchtähnlich, verd. nach starkem Schnupftabak, deshalb für Parfümeriezwecke unbrauchbar. (Chem.-Ztg. **19**. 1469. 14/8. Wien. Lab. d. chem. Centr.-Versuchsstat.) HAEFCKE.

B. Raýmann und **O. Šulc**, *Über Lävulose und ihre Huminsubstanzen.* Verschieden starke wss. Lsgg. reiner Lävulose, bei 100—120° erhitzt, lieſsen bald Zers. des Zuckers unter Auftreten von Karamelgeruch und Bildung von Huminsubstanzen erkennen. Die Zers. konnte quantitativ weder durch Polarisation, noch durch die Reduktionswirkung auf FEHLING'sche Lsg. verfolgt werden, da keine genauen Angaben über Drehung des reinen Zuckers vorhanden, u. da bei der Zers. Substanzen auftreten, welche stärker als Lävulose reduzieren. Die von den Huminsubstanzen abfiltrierte Fl., mit Wasserdämpfen destilliert, gab ein Furfurol, Ameisens. u. Formaldehyd haltiges Destillat. Der Destillationsrückstand schied beim Eindampfen unter Bildung von Ameisens. fortwährend flockige Huminsubstanzen aus, entstanden durch Spaltung einer von den Vff. als Ca-Salz isolierten S., $C_6H_8O_5$, *Pyrolävulinsäure.* Diese S. reduziert Ag-, Bi- und Hg-Salze zu Metall, FEHLING'sche Lsg. zu Cu_2O; ihre Lsg. wird durch Pb-Essig gefällt; die Reduktion auf FEHLING'sche Lsg. ist 2,9-mal schwächer, als die durch Lävulose. Die Analyse der entstandenen Huminsubstanz führte zur Formel $C_{25}H_{22}O_{10}$; Zuckermoleküle waren in derselben nicht vorhanden, da Kochen mit alkoh. HCl keine mit Phenylhydrazin reagierenden Körper gab. Wahrscheinlich bildet sich die Huminsubstanz aus der Pyrolävulins. nach der Gleichung:

$$5C_6H_8O_5 = C_{25}H_{22}O_{10} + 4C_2H_4O_2 + 5H_2O + CO_2.$$

Vff. wollen prüfen, ob sich die Zers. des Zuckers an der so entstehenden Ameisens. messen läſst. Die Pyrolävulins. spaltet, mit verd. H_2SO_4 in einem mit N gefüllten App. erwärmt, CO_2 ab unter Bildung einer wahrscheinlich mit Lävulins. identischen S. Der Mechanismus der Zers. von Lävulose durch überhitzten Wasserdampf ist allem Anschein nach analog der Zers. durch verd. Mineralss. Die Bildung von Ameisens. und Lävulins. zeigen, daſs eine Molekularumlagerung der Lävulose dabei eintritt. (Böhm. Zeitschr. f. Zuck.-Ind. **19**. 765—71. Chem. Lab. d. böhm. Univers.)

SCHMITZ-DUMONT.

H. Ost, *Studien über die Stärke. Bestimmung der Stärke.* Die Bestimmung des Wassergehaltes der Stärke findet durch Erhitzen von 1—5 g derselben im LIEBIG'schen Entenrohr auf 50—120° statt. Man erhält dann richtige Werte. — Die Verzuckerung der Stärke nach SACCHSE (S. 732) findet durch dreistündiges Erhitzen von 3 g Stärke mit 200 ccm H_2O und 20 ccm HCl (D. 1,125) im siedenden Wasserbade statt. Man erhält dann das Maximum von 89,5% Glucose aus 82,86 Stärkesubstanz. Die gefundene Glucose ist mittels des Faktors 0,925 also in Stärke umzurechnen. Das gleiche Verf. wird zur Analyse der Dextrine verwandt. Bei fünfstündigem Erhitzen von 1 g Maltose mit 100 ccm 1—2%iger HCl im siedenden Wasserbade wurden 98,0—98,4 % der berechneten Menge Glucose gewonnen. — EFFRONT's Bestimmungsmethode, welche auf der Feststellung der optischen Drehung der gelösten Stärke beruht, ist zur annähernden Gehaltsbestimmung einer Handelsstärke brauchbar. — Durch Hydrolyse der Stärke mit bloſsem W. unter Druck erhält man noch zuverlässigere Resultate.

Die Hydrolyse der Stärke und die Isomaltose. Vf. bespricht die Arbeiten von LINTNER und DÜLL, sowie die von BROWN, HERON u. MORRIS über die *Isomaltose.* Zur Aufklärung der Sachlage hat Vf. LINTNER's und DÜLL's Verf. nachgearbeitet und von ULRICH bearbeiten lassen (vgl. folgendes Referat). Verfasser hat ferner ein anderes Verf., nämlich die Krystallisation der Maltose, zur Abscheidung benutzt. Aus seinen Verss., deren Einzelheiten anzugeben zu weit führen würde, schlieſst Vf., daſs die Isomaltose von LINTNER u. DÜLL nicht existiert, das von diesen Autoren als vom Maltosazon verschieden betrachtete Osazon ist mit demselben identisch, die von LINTNER und DÜLL zur Unterscheidung von der Maltose angegebenen Eigen-

schaften, Unkrystallisierbarkeit, Drehungsvermögen, Reduktionsvermögen, Bräunung bei 90—100° bestätigen, daſs ihre Isomaltose nur unreine Maltose ist.

Die Dextrine. Nach BROWN, HERON und MORRIS existiert nur ein wahres Dextrin, $(C_{12}H_{20}O_{10})_n$, nach LINTNER u. DÜLL vier verschiedene Dextrine. Vf. leitet den in 80%igem A. l. Teil der Hydrolyse von 5 kg Stärke, aus dem der gröſste Teil der Maltose durch Krystallisieren entfernt worden war, durch fraktionierte Fällung mittels 95%igem, 90%igem und 85%igem A. in acht Präparate zergliedert. Nach seiner Ansicht stellen diese acht Fraktionen im wesentlichen eine chemische Verb. von der Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$, welche BROWN u. MORRIS und auch LINTNER u. DÜ unter den Händen hatten, dar. Dieser Verbindung kommt ein Drehungsvermög $[\alpha]_D = 180—183°$, ein Reduktionsvermögen von 28—33% der Maltose zu. — *Lö liche Stärke.* Dieser Körper, welcher nicht reduziert und mit Jod eine rein blau Färbung giebt, entsteht beim Erhitzen eines Stärkekleisters unter 2—3 Atmosphären Überdruck. Die entstehende Lsg., $[\alpha]_D = 196—197°$, scheidet bei Zusatz von A ein weiſses Pulver aus, welches sich zunächst leicht löst, aber nicht dauernd l. bleibt. Vf. meint, daſs der Begriff der lösl. Stärke enger gezogen werden müsse, es sei nur die ohne Veränderung der Molekulargröſse in Lsg. gegangene Stärke darunter zu verstehen. — *Zulkowski's Dextrine.* Vf. stellte diese Prodd. nach folgendem Verf. dar: 20 g wasserhaltige Kartoffelstärke werden mit 50 g Glycerin im Ölbade bis zur Verkleisterung erhitzt. Beim Erhitzen bis 220° entsteht beim Eingieſsen in absol. A. kein Nd. Glycerin wird durch Ausschütteln mit Isobutylalkohol entfernt und das mit absol. A. fraktioniert. Die leichter l. Prodd. können nicht von Glycerin getrennt werden. Durch Benzoylieren wurden in Ä. lösl. Benzoylprodd., aber kein Benzoylglycerin erhalten. Die ZULKOWSKI'schen Dextrine sind aus der Reihe der echten Dextrine zu streichen.

Allgemeine Betrachtungen. Nur die Stärke selbst hat nach Ansicht des Vf. welche mit der von LINTNER und DÜLL übereinstimmt, die Zus. $(C_{12}H_{20}O_{10})_n$, worin n eine groſse, unbekannte Zahl bedeutet. Die ersten Hydrolysenprodd. der Stärke enthalten dagegen schon chemisch gebundenes W., es gilt dieses bis zu dem einfachsten Dextrin (Maltodextrin, Achrodextrin II), für welches die Zus. $C_{36}H_{62}O_{31}$, $(C_{12}H_{20}O_{10})_3.H_2O$ konstatiert ist. Es existieren keine Dextrine von der Zusammensetzung $(C_{12}H_{20}O_{10})_m$. — *Kondensation von Glucose durch Salzsäure.* Vf. bestätigt E. FISCHER's Verss., welcher durch Einw. von rauchender HCl auf Glucose ein Disaccharid darstellte, wiederholt u. dessen Resultate bestätigt. Es entsteht hierbei in der Kälte nicht Isomaltose, sondern Maltose. Durch längere Einw. der HCl (D. 1,1) auf Glucose entstehen in reichlicher Menge Dextrine. Das dargestellte Dextrin, welches als *Glucosin* bezeichnet wird, unterscheidet sich von den anderen Dextrinen dadurch, daſs es weder mit fester Diastase, noch mit Malzauszug Zucker bildet. Beim Verrühren von 5 g Stärke mit 20 ccm HCl (D. 1,17) u. Stehenlassen der Lsg. sinkt das Drehungsvermögen derselben von +196,5° auf +75° herab, die gleiche Behandlung von Glucose bewirkt eine Steigerung von dessen Drehungsvermögen von +52° auf +75°. Es entstehen bei beiden Rkk. im wesentlichen also dieselben Prodd. — Vf. hofft, synthetische Dextrine darzustellen, welche der Einw. von Diastase zugänglich sind. (Chem.-Ztg. **19**. 1501—7. 21/8. Hannover. Techn. Hochsch.) HESSE.

Christoff Ulrich, *Über die Isomaltose.* Vf. hat auf Veranlassung von OST (vgl. vorst. Ref.) die Arbeit von LINTNER u. DÜLL (**94**. I. 22) genau nachgemacht, um die *Isomaltose* darzustellen. Vf. folgert aus seinen Verss. das gleiche Resultat, welches OST auf anderem Wege erlangte, daſs bei der unvollständigen Hydrolyse der Stärke durch Malz bei 70° keine Isomaltose, sondern nur gewöhnliche Maltose sich bildet. Die F. des Maltosazons wurde je nach der Darstellungsweise als sehr wechselnd gefunden. (Chem.-Ztg. **19**. 1523—24. 24/8. Hannover. Techn. Hochschule.) HESSE.

E. Schulze, *Über die Cellulose.* Die Elementaranalyse von Cellulosepräparaten ergiebt erhebliche Schwankungen, so dafs der Formel $(C_6H_{10}O_5)_X$ nur die gröfste Wahrscheinlichkeit, aber nicht absolute Sicherheit zukommt. Schwierige Faktoren bei der Entscheidung sind Herkunft und Feuchtigkeitsgehalt der Präparate. Der Nachweis, dafs durch Hydrolyse der Cellulose Traubenzucker entsteht, und dafs Anhydride dieser Zuckerart in den Zellmembranen der Phanerogamen in gröfster Verbreitung vorkommen, wurde von FLECHSIG (**83**. 598) angebahnt und vom Vf. (**91**. II. 471; **92**. I. 700) vervollständigt. Dafs in den vegetabilischen Zellmembranen daneben Substanzen vorkommen, die bei der Hydrolyse andere Glucosen liefern, zeigten SCHEIBLER, KOCH (**86**. 932), STEIGER und Vf. (**87**. 335), REISS (**89**. I. 541) und andere. Viele dieser „Anhydride von Glucosen" haben auch sonst andere Eigenschaften als die Cellulose. Eine Klassifikation in Cellulose und Hemicellulose auf Grund des verschiedenen Verhaltens gegen h. verd. Mineralss. (**92**. I. 700) ist nicht aufrecht zu erhalten. Eine korrekte Klassifikation ist zur Zeit überhaupt noch undurchführbar, da zwischen den nach irgend einem System zu bildenden Stoffgruppen Übergänge existieren, und noch eine Reihe von Unterss. auszuführen ist. Bei Erörterung dieser Frage sind die Arbeiten von CROSS, BEVAN und BEADLE über die Chemie der Pflanzenfasern (**93**. II. 32 u. 319; **94**. I. 23 u. 1080) von Wichtigkeit. — Über die Zellwandbestandteile der Kryptogamen hat E. WINTERSTEIN Unterss. angestellt. Zwei aus Farnkräutern (Aspidium und Asplenium) dargestellte Cellulosepräparate lieferten bei der Hydrolyse neben Traubenzucker auch Mannose. Dasselbe ergab ein aus Moos dargestelltes Präparat. Über die Bestandteile der Membranen der Pilze liegen Arbeiten von E. WINTERSTEIN (**93**. II. 756; **94**. I. 322; II. 524; **95**. I. 280 u. 962) und E. GIBSON (**94**. II. 874) vor. — Zum Schlufs bespricht Vf. die zur quantitativen Bestimmung der Rohfaser vorgeschlagenen Methoden u. fordert, dafs dieselben unter Berücksichtigung der über die Beschaffenheit der Zellwandbestandteile jetzt gewonnenen Kenntnisse einer erneuten Prüfung unterworfen werden. (Chem.-Ztg. **19**. 1465—67. 14/8.) HAEFCKE.

J. U. Nef, *Über das zweiwertige Kohlenstoffatom.* (Dritte Abhandlung, Forts. v. **94**. II. 731.) *Die Chemie des Cyans und des Isocyans.* Die Cyanverbb. mufsten nach der Entdeckung der Isonitrile (A. GAUTIER, 1865) in zwei Klassen eingeteilt werden, nämlich in solche mit dem Radikal Cyan —C ⋮ N, und in solche mit dem Radikal Isocyan N : C. Die Existenz von zwei verschiedenen, aus je einem Kohlenstoff- und Stickstoffatom bestehenden einwertigen Radikalen in Verbb. läfst die Existenz von drei isomeren Körpern von der empirischen Formel C_2N_2 voraussehen, nämlich das Cyan N ⋮ C—C ⋮ N, das Cyanisocyan N ⋮ C—N : C und das Diisocyan C : N—N : C. Das Cyan (GAY-LUSSAC) ist mit dem Oxalonitril identisch. Die Existenz von Diisocyan ist durch die Isolierung des Tetrabromids $Br_2C{=}N{-}N{=}CBr_2$ (THIELE, **93**. II. 1087) wahrscheinlich. Das Cyanisocyan läfst sich sehr wahrscheinlich aus Cyanamid durch Chlf. und alkoh. Kali darstellen.

Die Blausäure und ihre Salze sind nach der gegenwärtig noch herrschenden Ansicht Derivate des Cyans. Die Verss. des Vfs. ergaben hingegen, dafs Blausäure mit Isocyanwasserstoff identisch ist. Es wurde (**94**. II. 731) bewiesen, dafs in der Knalls. das Hydroxyisocyan HON : C vorliegt, und zeigte sich zwischen der Knallsäure, resp. ihren Salzen und der Blausäure nebst ihren Salzen eine oft zu Verwechslungen führende Analogie. Da ferner die Hypothese des Vorhandenseins organischer Substanzen saurer Natur, welche in ihren Salzen das Metall direkt an Kohlenstoff gebunden enthalten, beseitigt wurde (**94**. II. 729), so kann das Cyankalium unmöglich die Formel K—C ⋮ N besitzen.

I. *Die Chemie des Isocyans. Die blausauren Salze sind Derivate des Isocyans MN:C.* Die DUMAS'sche Substitutionstheorie beherrscht noch vollständig die gegen-

wärtige Chemie, obwohl sie in vielen Fällen zu widersprechenden Schlüssen führt. So wurde angenommen, daſs organische Verbb., die Metall im Molekül enthalten, mit Halogenen, Halogenalkylen oder Acylchloriden nur unter direktem Ersatze des Metalls reagieren können. Cyansilber reagiert aber z. B. mit Jodalkylen unter Bildung von Alkylisocyaniden RN:C. mit Chlor dagegen unter Auftreten von Chlorcyan Cl.C⋮N, so daſs man auf Grund der Substitutionstheorie dem Cyansilber je nach dem angewandten Reagens die Konstitution AgN:C oder Ag.C⋮N zuschreiben muſs. Nach Vf. spielen Additionsvorgänge eine groſse Rolle in der organ. Chemie und lassen sich solche Vorgänge scharf neben gewöhnlichen Substitutionsvorgängen verfolgen. Der Gedanke, daſs ein organisches Molekül, welches Metall enthält, außer noch verschiedene andere Angriffspunkte gegenüber Reagenzien bieten könnte, ist nichts so sehr Abstoſsendes. Vf. fand (94. II. 731), daſs das Molekül des Kaliumsilbers einfach Schwefelwasserstoff u. Salzsäure aufnimmt, ohne daſs das Silber berührt wird. Auch das blausaure Kalium gestattet nach Vf. eine Anlagerung von Reagenzien unter Intaktlassung und Beibehaltung des Metalls im Molekül. Entsprechend dem im blausauren Kalium KN:C vorhandenen zweiwertigen Kohlenstoffatom ist dasselbe eine äuſserst reaktionsfähige Substanz. Nur in einem Falle, wo da in ganz untergeordneter Menge, läſst sich eine direkte Ersetzung des Metalls durch Cyankalium erzielen. Mit äthylschwefelsaurem Kalium oder mit Jodäthyl giebt Cyankalium als Hauptprodukt Äthylcyanid, $C_2H_5.C⋮N$, als Nebenprodukt Äthylisocyanid $C_2H_5.N:C$. Mit allen anderen Reagenzien reagiert blausaures Kalium ausschlieſslich unter Anlagerung nach der Gleichung:

$$KN:C + XY = \underbrace{KN:CXY}_{\text{Zwischenprod. A.}} = N⋮CY + KX.$$

Die primäre Entstehung des Zwischenprod. A ist durch das Experiment nachgewiesen, indem Äthylhypochlorit mit verd. wss. Cyankaliumlsg. nach folgenden Gleichungen reagiert:

$$C_2H_5OCl + KN:C = KN:C\langle^{Cl}_{OC_2H_5}.$$

$$KN:CCl(OC_2H_5) + KN:C = KN:\underset{\underset{ClC:NK}{|}}{COC_2H_5} + H_2O =$$

$$\underset{\underset{C⋮N}{|}}{HN:COC_2H_5} + KOH + KCl$$

Cyanimidokohlensäureäthyl.

In ähnlicher Weise entsteht aus Cyankalium, W., A. u. Chlorcyan, resp. Bromcyan Cyanimidokohlensäureäthyl:

$$KN:C + ClCN = KN:C\langle^{Cl}_{C⋮N}.$$

$$KN:C\langle^{Cl}_{C⋮N} + HOC_2H_5 = HN:C\langle^{OC_2H_5}_{C⋮N} + KCl.$$

Diese Bildung von *Cyanimidokohlensäureäther*, $HN:C(OC_2H_5)(C⋮N)$ (K. 13° unter geringer Zers.; K. 42° bei 20 mm, 50° bei 30 mm, 60° bei 42 mm, farblose süfs und zugleich sehr stechend riechendes Öl; D^{15}. 1,0; swl. in k. W.; verändert sich beim Aufbewahren und wird gelb, schlieſslich fast schwarz), läſst sich bei Annahme der alten Formel des Cyankaliums K.C⋮N in keiner Weise erklären, und ist sonach das blausaure Kalium identisch mit Isocyankalium.

Alkohol. Kali oder Natriumäthylat spaltet den Cyanimidokohlensäureäther in Cyankalium, A. und Kaliumcyanat:

$$HN:C(OC_2H_5)(CN) + 2KOH = KN:C + KOC:N + C_2H_5OH + H_2O.$$

Verd. Salzsäure setzt Cyanimidokohlensäureäthyl glatt in Salmiak und *Cyankohlensäureäthyl*, $C_4H_5NO_2$ (K. 116°; identisch mit dem von WEDDIGE aus Oxamäthan mittels P_2O_5 erhaltenen Körper) um. Cyanimidokohlensäureäthyl giebt, mit Anilin erhitzt, unter Entweichen von Ammoniak, A., Blausäure, Ammoniumcyanid das von HOFMANN entdeckte *Cyananilin*, $C_{14}H_{14}N_4$ (F. 214°, farblose Blättchen aus Essigäther). Verd. Ätzalkalien führen den Cyanimidokohlensäureäther in *Diimidooxaläther*, $C_6H_{12}N_2O_2$ (F. 38°; K. 69—70° bei 18 mm; farblose Krystalle von schwach süfsem, eigentümlichem Geruch; beim Aufbewahren braun werdend; ll. in W. von 25°, die wss. Lsg. erstarrt bei ca. 5° zu krystallwasserhaltigen, weifsen Nadeln) über, welcher auch als Nebenprod. bei der Darst. des Cyanimidokohlensäureäthers mittels Cyankalium u. Äthylhypochlorit gebildet wird.

Verhalten des *Diimidooxaläthers*: 1. Überschüssige verd. Salzsäure spaltet den Diimidooxaläther glatt in Salmiak und Oxaläther. — 2. Anilin (2 Mol.) führt den Diimidooxaläther beim Erhitzen in Cyananilin, $C_{14}H_{14}N_4$ (s. o.) über. — 3. Alkohol. Natriumäthylat führt bei 60° den Diimidooxaläther in *imidokohlensaures Äthyl*, $C_5H_{11}NO_2$ (K. 138—140°; K. 62° bei 36 mm; D^{23}. 0,948; Öl; identisch mit dem von SANDMEYER aus Cyankalium, Natronlauge, A. und Cl erhaltenen Körper) über:

$$\begin{matrix} C_2H_5O.C:NH \\ | \\ C_2H_5O.C:NH \end{matrix} + NaOC_2H_5 = \begin{matrix} C_2H_5O \\ \\ C_2H_5O \end{matrix}\!\!>\!C:NH + C:NNa + HOC_2H_5.$$

4. $^1/_{10}$ N.-Salzsäure (333 g) liefert mit der berechneten Menge Diimidooxaläther (48 g in 240 g W.) den *Monimidooxaläther*, $C_6H_{11}NO_3$ (K. 73° bei 18 mm, farbloses, geruchloses Öl; zll. in W.):

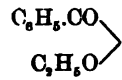
$$\begin{matrix} C_2H_5O.C:NH \\ | \\ C_2H_5O.C:NH \end{matrix} + HCl + H_2O = \begin{matrix} C_2H_5O.C:NH \\ | \\ C_2H_5O.C:O \end{matrix} + NH_4Cl.$$

Letzterer färbt sich beim Stehen gelb, dann dunkelbraun, wird durch ganz verd. Salzsäure fast momentan in Oxaläther (K. 181°) übergeführt und durch alkohol. Natriumäthylat, selbst bei —10°, in Cyannatrium und kohlensaures Äthyl (K. 125°) gespalten:

$$\begin{matrix} C_2H_5O.C:NH \\ | \\ C_2H_5O.C:O \end{matrix} + NaOC_2H_5 = \begin{matrix} C_2H_5O \\ \\ C_2H_5O \end{matrix}\!\!>\!CO + C:N.Na.$$

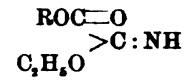
Diese Rkk. entsprechen der ganz allgemein beobachteten Spaltung von Isocyanadditionsprodd., Imidchloriden bei der Behandlung mit Alkalien oder beim Destillieren oder Stehenlassen, und sind dieselben, sowie auch die Beobachtung, dafs die Cyangruppe bei Ggw. eines Alkalis A. addiert, von fundamentaler Bedeutung für die Chemie des Cyans und des Isocyans; sie erklären, zusammen angewandt, alle Vorgänge, die bei der Überführung von Cyanverbb. in diejenigen des Isocyans und umgekehrt stattfinden.

Versuche mit Benzoylcyanid und mit Cyankohlensäureäther. Bei der Behandlung von Benzoylcyanid (K. 208°) oder cyankohlensaurem Äthyl mit 1 Mol. alkohol. Natriumäthylat oder wss.-alkohol. Cyankalium tritt, selbst bei —10°, glatte Spaltung in Cyannatrium, resp. Blausäure und Benzoëäther, resp. kohlensaures Äthyl ein, indem die zunächst durch Anlagerung von A. an die Cyangruppe entstehenden Prodd.:



Benzoylimidoameisenäther

bezw.

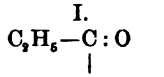


Monimidooxaläther

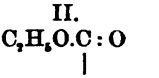
sofort gespalten werden. Sie sind, wie viele andere Isocyanadditionsprodd., n existenzfähig.

Diese Beobachtungen erklären auch die Vorgänge bei der Einw. von Ammo und dessen Substitutionsprodd. (primäre Amine etc.) auf Cyankohlensäureäther o auf Benzoylcyanid. Nach WEDDIGE bilden sich hierbei Blausäure u. Urethan, r ein Substitutionsprod. desselben. Nach VI. entsteht hierbei zunächst das Additi prod. (I.), welches analog anderen Isocyanadditionsprodd. spontan zerfällt. Die gr Beständigkeit des Oxamäthans (II.), zeigt, dafs die Säureamide im freien Z stande wirklich die dem Namen entsprechende Konstitution besitzen.

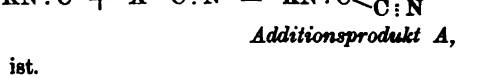
I.



II.

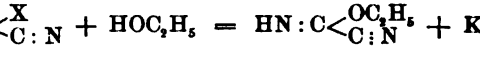


Die Einwirkung von Chlorcyan oder Bromcyan auf Cyankalium in wss.-al Lösung. Bei dieser Einw. resultiert hauptsächlich Cyanimidokohlensäureäther n geringen Mengen von Diimidooxaläther:



Additionsprodukt A,

wo X = Cl oder Br ist.

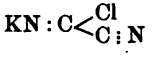


Ein weiterer Beweis, dafs blausaures Kalium mit isocyanwasserstoffsaurem Ka identisch ist.

Die Einwirkung von Chlor auf Cyankalium bei Gegenwart von Wasser u. Al Das bei der Einw. von Chlor auf Cyankalium entstehende Prod. (III.) ist selbst —10° nicht existenzfähig und spaltet sich sofort in Chlorcyan, ClC : N, und C kalium. Das Chlorcyan reagiert dann sogleich auf vorhandenes Cyankalium u Bildung von dem Körper (IV.), welcher durch A. in cyanimidokohlensaures Ä übergeführt wird.

III.

IV.

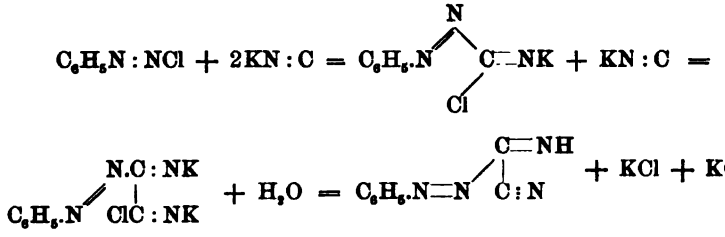


V.

Letzteres liefert bei Ggw. von Cyankalium, W. und A. den Diimidooxaläther. Wird das Reaktionsprod. mit Ätzkali behandelt, so bildet sich Imidokohlensäureäther resp. Urethan, indem das Chlorcyan unter den vorhandenen Bedingungen in diese beiden Körper übergeführt wird; aufserdem wird noch aller Cyanimidokohlensäureäther bei der Behandlung mit Ätzkali in Diimidooxaläther umgewandelt.

Die Einwirkung von Äthylhypochlorit auf Cyankalium bei Gegenwart von Wasser und Alkohol. Hierbei entstehen Diimidooxaläther, Imidokohlensäureäther u. Spuren von cyanimidokohlensaurem Äthyl. Das zunächst entstehende Zwischenprod. (V.) giebt teils mit A. den Imidokohlensäureäther, teils mit einem weiteren Mol. Cyankalium den Cyanimidokohlensäureäther, welch letzterer durch die Ggw. von A. und Cyankalium gröfstenteils in Diimidooxaläther übergeführt wird.

Die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Cyankalium. Nach GABRIEL entsteht hierbei ein gelber, fester Körper von der Formel $C_6H_5.N:N.C:N + HCN$. Derselbe ist nach Vf. Benzolazoimidoformylcyanid u. bildet sich nach den Gleichungen:



Äthylimidochlorkohlensaures Äthyl, $C_2H_5N:CCl(OC_2H_5)$ (K. 63° bei 88 mm; K. 126°; farbloses, stechend riechendes Öl, durch W. zersetzt; greift die Augen heftig an), erhalten aus Äthylhypochlorit und Äthylisocyanid. — Chloräthylimidoformylcyanid, $C_2H_5N:CCl(C:N)$ (K. 126°, farbloses Öl, stechend riechend), aus Chlorcyan u. Äthylisocyanid. (Forts. folgt.) (LIEBIG's Ann. **287**. 265—303. 7/8. [27/6.] Chicago. Kent. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

N. Kurnakow, *Über die zusammengesetzten Metallbasen* (Forts. von **95**. I. 828). III. Anschauungen über die Natur der zusammengesetzten Salze. Die zusammengesetzten Salze werden in zwei Klassen geschieden, Verbb. der zusammengesetzten Basen und Verbb. der zusammengesetzten Säuren. Erstere entstehen durch Vereinigung der Metallsalze (MX_m) mit verschiedenen Körpern (A) zu Verbb. der allgemeinen Kormel $MX_m.nA$. Zu den Körpern A gehören NH_3 und dessen Derivate, Metalloxyde, Phosphine u. andere Verbb. mit vorwaltend basischem Charakter, ferner die scheinbar neutralen Körper W., Alkohole, einfache Äther, Schwefelalkyle, ungesättigte KW-stofle, CO_2, einige Ketone, Chinone etc. Die Verbb. der zusammengesetzten SS. entstehen durch Vereinigung verschiedener SS. und ihrer Salze nach denselben Typen, welche den zusammengesetzten Basen eigen sind. In beiden Klassen treten Endglieder auf, welche den Übergang aus Verb. zur Lsg. darstellen, z. B. die durch Absorption von NH_3 aus NH_4Br und NH_4NO_3 entstehenden Körper, Schlacken und Gläser. Als Einleitung zu einer kritischen Übersicht der zeitgemäfsen Anschauungen, zuförderst über Konstitution der zusammengesetzten Metallbasen, bespricht Vf. unter Anführung der ungemein zahlreichen in dieser Klasse dargestellten Körper ihre allgemeinen Eigenschaften unter den drei Gesichtspunkten: 1. Zus. und Beständigkeit der Metallammoniakverbb. — 2. Veränderung in den chemischen Funktionen des Metalls und der mit demselben verbundenen Säuregruppen bei Vereinigung des Metallsalzes mit NH_3 (oder H_2O). — 3. Beziehungen zwischen den Hydraten und Metallammoniaksalzen.

1. Bezüglich der Beständigkeit im Zusammenhang mit der Zus. ergiebt sich aus dem umfassenden Vergleichsmaterial: Die beständigsten Salze, die der Metalle der 6.—8. Gruppe des periodischen Systems (Cr, Pt, W, Ir), enthalten auf 1 Atom Haloid oder eine einwertige Säuregruppe die geringste Anzahl NH_3-Moleküle (1—2), während die weniger beständigen, die der Metalle Gruppe 1, die gröfste Anzahl NH_3 (bis zu $5NH_3$ oder Amin) aufweisen. Die genannten Gruppen stellen in Eigenschaften und Zus. die beiden Grenzpunkte dar, zwischen welche die übrigen Metallammoniakverbb. sich einreihen. Die gröfste Beständigkeit entspricht der geringsten Dissociationsspannung und der gröfsten Bildungswärme (ISAMBERT, **80**. 806; LACHOWICZ, **88**. 1265; **89**. I. 363).

2. Die Änderung in den Eigenschaften der Metallsalze durch Addition von NH_3 besteht zunächst darin, dafs die saure Gruppe des Salzes, bezw. das Haloid, leichter

beweglich wird, in den aktiven (dissociierten) Zustand übergeht, die elektrolyt Leitfähigkeit der Verb. wächst. Gleichzeitig bedingt der Zuwachs an NH_3 charakteristische Veränderung in den Funktionen des Metallatoms, welche sich äufsert, dafs der anfangs saure bis schwach basische Charakter in den einer Base übergeht, z. B. $PtCl_2$ schwach sauer, $PtCl_2 4NH_3$ stark basisch. Im Zusa hang hiermit verschwindet die den Salzen von saurem Charakter, Salzen der Gruppe 6—8, eigene Fähigkeit, Doppelsalze zu bilden, successive mit der Anh von NH_3, dann treten in der Reihe nach einer Anzahl Übergangsprodd. ($Pt.2NH_3$, $Do.3NH_3$ etc.) Verbb. auf, welche an die Salze von Metallen Gruppe 1 erinnern. Die basischen Komplexe $Pt.2NH_3$ etc. wären in ihrem Charakter etwa Körpern der 4. Gruppe (C, Si etc.) zu vergleichen.

3. Ein Vergleich der Metallammoniaksalze mit den Hydraten zeigt so engen sammenhang beider Gruppen, dafs ihre Unterscheidung unmöglich wird. (Wird gesetzt.) (In der Ausführung finden sich viele Berührungspunkte mit W Konstitution anorganischer Verbindungen, Seite 560. Der Ref.) (J. pr. Chem. 177—92. [10/8. 94.].) SCHMITZ-DUMO

B. Marquardt, *Über die Einwirkung einiger Diazoverbindungen auf Cyan säureäthylester.* Wie KRÜCKEBERG (**94.** I. 1019) und P. W. UHLMANN (**95.** I. gezeigt haben, sind die mittels Diazoverbb. und Cyanessigester erhaltenen stab Modifikationen, z. B. $\begin{matrix} C(CN)COOC_2H_5 \\ \| \\ N—NHC_6H_5 \end{matrix}$, als Phenylhydrazone aufzufassen. Vf. zeichnet diese stabile Verb. als β-Modifikation, während die, wie anzunehmen zuerst entstehende labile Verb., z. B. $\begin{matrix} CH(CN)COOC_2H_5 \\ \| \\ N{=}N.C_6H_5 \end{matrix}$, Benzolazocyanessig als α-Modifikation bezeichnet werden soll. — *m-Bromphenylhydrazoncyanessig* $CN.C.(NN.HC_6H_4Br)COOC_2H_5$. Zu einer mit etwas W. verd. Lsg. von 8,5 g B anilin in Eg. werden 13 g 33%ige HCl gesetzt. Die durch Zusatz von Eis gek Lsg. wird mit einer Lsg. von 3,5 g Natriumnitrit und nach $^1/_4$-stündigem Steh einer Kältemischung mit 6 g Cyanessigester versetzt. Nach dem Stehen in der K mischung wird mittels Natriumacetat der Körper ausgefällt und durch mehrm Umkrystallisieren aus A. in gelben Krystallen, F. 102°, ll. in A. und Ä., swl. in Chlf. und Lg., gewonnen. Durch Übersättigen der alk. Lsg. der Verb. mit CO_2 stand die β-Verb., F. 102°, durch Fällen mit HCl wahrscheinlich die α-Modifik F. 153°. Durch Kochen mit A. geht die α-Verb. (labile) in die β-Verb. über. Durch Verseifen mit alkoh. KOH entstand statt des erwarteten K-Salzes der m-B phenylhydrazoncyanessigs. der Bromphenylhydrazonkaliumcyanessigester. Bei E von wss. KOH entstand nach der Gleichung:

$$CNC(NN.C_6H_4Br)COOC_2H_5 + 2KOH + 2H_2O =$$
$$CNCOOHNNHC_6H_4Br + C_2H_5OH + K_2CO_3 + NH_3$$

die *Bromphenylhydrazonessigsäure,* F. 167°. Die alkoh. Lsg. der S. giebt mit Met salzen Fällungen. — *Dibromphenylhydrazoncyanessigester,* $CNC(NNH.C_6H_3Br_2)CO$ C_2H_5, gelbe Krystalle, F. 160°. Gemisch der beiden Modifikationen (siehe unten). *Tribromphenylhydrazoncyanessigester,* $CNC(NNC_6H_2Br_3)COOC_2H_5$, aus symmetrisch Tribromanilin ($NH_2 : Br : Br : Br = 1 : 2 : 4 : 6$), F. 119°, in ähnlicher Weise darges Zwei Modifikationen (siehe unten).

α-Naphtylhydrazoncyanessigester, $CNC(NNHC_{10}H_7)COOC_2H_5$. Die mit ei Lsg. von 7 g Natriumnitrit unter guter Kühlung diazotierte Lsg. von 14 g α-Naphty amin in Eg. und 26 g HCl (33%) wird mit 12 g Cyanessigester versetzt, die Lsg. m Natriumacetat ausgesalzen. F. des Gemisches der beiden Modifikationen 147°. — *β-Naphtylhydrazoncyanessigester.* Das in gelben Blättchen krystallisierende Gemisch

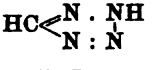
der beiden Modifikationen wurde in analoger Weise wie vorher erhalten. Diese in zwei Modifikationen erhaltenen Verbb. haben folgende Eigenschaften:

	F.	Löslichkeit
m-Brombenzolazocyanessigester α	153	$\alpha:\beta$ = 1 : 6
m-Bromphenylhydrazoncyanessigester β	102	
Dibrombenzolazocyanessigester α	172	
Dibromphenylhydrazoncyanessigester β	144	
Tribrombenzolazocyanessigester α	134	$\alpha:\beta$ = 17,3 : 10
Tribromphenylhydrazoncyanessigester β	141	
α-Naphtalinazocyanessigester α	105	$\alpha:\beta$ = 15 : 10
α-Naphtylhydrazoncyanessigester β	147	
β-Naphtalinazocyanessigester α	124	$\alpha:\beta$ = 19,9 : 10.
β-Naphtylhydrazoncyanessigester β	145	

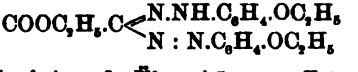
Einwirkung von Jod und schwefliger Säure auf die labilen Modifikationen. Während geringe Mengen J und SO_2 auf die äth. Lsg. von Tribromphenylhydrazonessigester (α) ohne Einw. waren, wurde bei der Rk. von Jod auf α-Naphtalinazocyanessigester (α) eine Umwandlung in die stabilen Modifikationen konstatiert. — *m-Carboxylphenylhydrazoncyanessigester.* Eine mit 7 g Natriumnitrit diazotierte Lsg. von 13,7 g m-Amidobenzoës. und 26 g HCl wurde mit 12 g Cyanessigester versetzt, die Verb. mit Natriumacetat ausgesalzen und aus A. umkryst. in gelben Krystallen von der Formel $CNC(NNHC_6H_4COOH)COOC_2H_5$, F. 222°, erhalten. Mit Metallsalzen entstehen in alkoh. Lsg. Fällungen. Die Lsg. des Esters in KOH wird durch CO_2 nicht gefällt. Eine labile Modifikation wurde nicht erhalten. — *Oxyphenylhydrazoncyanessigester*, in geringer Ausbeute aus dem betreffenden Amidophenol dargestellt: o-Verb., dunkelbraune Krystalle, F. 204°; m-Verb., F. 87°; p-Verb., gelbe Nadeln, F. 150°. — *Sulfoxylphenylhydrazoncyanessigester*, aus Diazobenzolsulfons. u. Cyanessigester dargestellt, ll. in verd. A. und W., unl. in absol. A., Ä., Bzl., Chlf. Mit $AgNO_3$ in alkoh. Lsg. wird Ag-Salz erhalten, andere Metallsalze bewirken keine Fällung. (J. pr. Chem. **52**. 160—76. 25/8. Dresden. Lab. von E. v. MEYER.) HESSE.

H. v. Pechmann u. **Edgar Wedekind**, *Über die Konstitution der Tetrazoliumbasen.* Durch Oxydation der Formazylverbb. entstehen nach PECHMANN u. RUNGE quaternäre Ammoniumbasen, welche als mutmaßliche Abkömmlinge des BLADIN'schen Tetrazols (I.) als Tetrazoliumbasen bezeichnet wurden (**94**. I. 585; II. 284). Es gelang nunmehr thatsächlich, durch Abbau von diesen Basen zum Tetrazol zu gelangen, u. somit die angenommene Konstitution zu bestätigen. Ausgehend vom *Di-p-phenetylformazylameisensäureester* (II.), welcher durch Einw. von p-Diazophenetol auf Acet-

I.

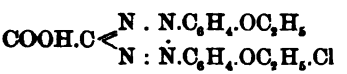


II.

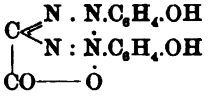


essigester in alk. Lsg. dargestellt wurde (wobei große Überschüsse an Ester u. Alkali anzuwenden sind), und der glänzende, dunkelrote Blättchen oder Nadeln mit blauem Reflex, F. 127—128°, bildet, kommt man durch Oxydation mit Amylnitrit u. Salzs. in alkoh. Lsg. und Verseifung mit rauchender HCl zur *Di-p-phenetyltetrazoliumchloridcarbonsäure* (III.). Farblose, glänzende Prismen, F. 194—195°. Dieser Körper

III.



IV.

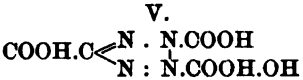


wird schon durch kaltes W., wie durch sd. Sodalsg. in das entsprechende ä
Betaïn (VIII.) und HCl gespalten. Das *Di-p-oxydiphenyltetrazoliumbetain* (IV.
dargestellt durch Erhitzen der äthylierten Chloridcarbons. mit rauchender HCl
auf 140—145°; es bildet farblose, sechsseitige Blättchen, F. 178—179°, wel
Exsikkator 3½ Mol. Krystallwasser verlieren. In W. swl. Durch Oxydati
Kaliumpermanganat in salpetersaurer Lsg. bei einer Maximaltemperatur von
lang es, die aromatischen Reste abzutrennen, wobei wahrscheinlich zuerst di
faſsbare S. (V.) entstand, welche durch Abspaltung von 3 Mol. CO_2 und 1 M
in Tetrazol überging, welches mittels des Silbersalzes isoliert wurde.

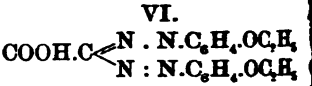
In nahen Beziehungen zu den beschriebenen Verbb. stehen die folgenden ä
lierten und hydroxylierten Formazyl- und Tetrazoliumderivate:

Di-p-phenetylformazylameisensäure (VI.) aus dem Ester (II.) mit alkoh. K

V.

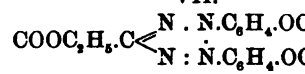


VI.

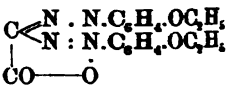


lauge. Rote bis schwarze Nädelchen, F. 147—148°. *Di-p-phenetyltetrazoliumc*
carbonester (VII.), das Zwischenprodukt bei der Oxydation des Ameisensäure
wird am besten rein erhalten, wenn man den letzteren mit alkoh. HCl übergi
bei 0° salpetrige Säure einleitet. Farblose Prismen, F. 187°. Das durch Beh
der Tetrazoliumchloridcarbonsäure mit W. oder Alkalicarbonat entstehende
(VIII.), F. 113°, bildet gelbliche Platten mit 2 Mol. Wasser. Durch Reduktio

VII.

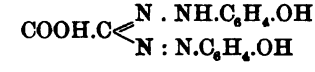


VIII.

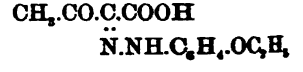


Dioxydiphenyltetrazoliumbetains in alk. Lsg. mit Natriumamalgam erhält man
Di-p-oxyformazylameisensäure (IX.), dunkelgrüne Tafeln, F. 186°.

IX.



X.



Ferner wurden dargestellt *Butanonsäure-2-p-phenetylhydrazon* (X.), als N
prod. bei der Einw. von p-Diazophenetol auf Acetessigester. Gelbe Prismen, F
bis 173°. *Di-m-nitro-* und *Di-p-nitroformazylwasserstoff*, aus Malonsäure un
resp. p-Nitrodiazobenzol in essigsaurer Lsg. Braunrote Nadeln. *Di-m-nitroform*
ameisenester, aus Acetessigester und m-Nitrodiazobenzolchlorid in alk. Lsg.
Nädelchen, F. 217°. *Di-m-nitrodiphenyltetrazoliumchloridcarbonester* wurde d
durch Oxydation mit Amylnitrit und HCl dargestellt. F. 175—176°. *Di-p-an*
formazylwasserstoff, aus Malonsäure und p-Diazoanisolacetat. Rote Prismen, F.
Verss., ob ein den Ringschlieſsungen der Formazylverbb. analoger Proseſs auch
anderen Körpern möglich ist, wenn diese nur Atomgruppen, wie z. B. :NPh
.NHPh enthalten, wie es z. B. bei Diazoamidoverbindungen, $N{<}^{NPh}_{NHPh}$, Amid
$CH{<}^{NPh}_{NHPh}$, Anilamidinen, $CH{<}^{N.NHPh}_{NPh_2}$, der Fall ist, haben bisher negative
sultate ergeben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1688—95. 29/7. [17/7.] München.
d. kgl. Akad. d. Wiss.) Mrzn

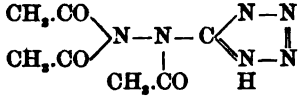
Johannes Thiele und **Harry Ingle**, *Über einige Derivate des Tetrazols.* I
aus dem Amidoguanidin erhaltene Amidotetrazol (**92**. II. 402), früher als Am

tetrazotsäure bezeichnet, ist ein äufserst reaktionsfähiges Material zur Darstellung weiterer Tetrazolderivate.

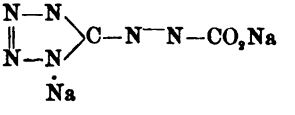
I. Derivate des *Amidotetrazols*. 1. *Cyansaures Amidotetrazol*, $CH_3N_5.CONH$ (F. über 250°, weifser, pulveriger Nd.), erhalten aus in wenig W. gelöstem Amidotetrazol mittels Kaliumcyanat. — 2. *Benzoylamidotetrazol*, $C_8H_7N_5O$ (F. über 250° unter Zers.; weifses Pulver; wl. in h. A.), erhalten aus entwässertem Amidotetrazol und Benzoylchlorid. — 3. *Acetylderivat*, $C_3H_5N_5O$ (F. 269°, Blättchen, swl. in W., A.; stark sauer), mittels Essigsäureanhydrid. — Durch rauchende Salzsäure wird Amidotetrazol bei 200—210° in Kohlensäure, Ammoniak, Stickstoff und Hydrazin gespalten.

II. Derivate des *Tetrazylhydrazins*. Die Ausbeute an Tetrazylhydrazin (THIELE und MARAIS, **93**. I. 646) wird bedeutend erhöht, wenn man nur so viel HCl bei der Diazotierung und bei der Reduktion nimmt, dafs am Schlusse möglichst wenig oder kein Überschufs vorhanden ist. 1. *Triacetyltetrazylhydrazin* (I.), $C_7H_{10}N_6O_3$ (F. 192°; sintert bei 140—150°; Krystalle, zll. in Eisessig, W.), mittels Essigsäureanhydrid. — 2. *Acetophenontetrazylhydrazon*, $CN_4H—NH—N{=}C(CH_3)(C_6H_5)$ (F. 235°, wl. in A.; starke Säure), mittels alkoholischer Acetophenonlösung. — 3. *Acetontetrazylhydrazon*, $CN_4H—NHN{=}C(CH_3)_2$ (F. 181,5°, Nadeln aus W.; ll. in A., h. W.; wl. in k. W.), aus dem HCl-Salz, Aceton u. Natriumacetat. — 4. *Tetrazylsemicarbazid*, $CN_4H—NH.NH.CO.NH_2$ (F. 211°, resp., rasch erhitzt, 218°, Nädelchen aus W.), erhalten aus HCl-Lsg. von Tetrazylhydrazin und 1 Mol. Kaliumcyanat; liefert bei der Oxydation seiner Lsg. in KOH mit $KMnO_4$, Entfernen des überschüssigen Oxydationsmittels mit $MnCl_2$ u. Zusatz von konz. Natronlauge zum Filtrat das explosive *Natriumsalz* der *Tetrazolcarbonsäure* (II.).

I.

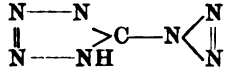


II.

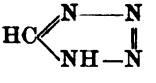


5. *Tetrazylazoimid (Diazotetrazolimid)* (III.) (weifse Nadeln aus sd. Bzl.; ll. in W., Aceton; wl. in Bzl.; unl. in Lg., Ä.), explodiert beim Erhitzen u. der geringsten Reibung; erhalten aus der Lsg. von Tetrazylhydrazin mit $NaNO_2$ und Zusatz von konz. HCl u. Eis unter sehr guter Kühlung, giebt mit $AgNO_3$ ein schon im nassen Zustand durch Reibung explodierendes Silbersalz. — Tetrazylhydrazin wird durch rauchende Salzsäure bei 170° in Hydrazin, Kohlensäure und Stickstoff gespalten. — 6. Durch Natriumamalgam (4%ig.) wird Benzaltetrazylhydrazin zu *Dihydrobenzaltetrazylhydrazin*, $C_8H_{10}N_6$ (F. 191° unter Zers.; wl. in h. W.; zl. in A.; ll. in Alkalien), reduziert. — 7. *Tetrazol* (IV.), CH_2N_4 (F. 156°, Drusen aus Nädelchen oder Blättchen

III.



IV.



aus Essigäther; s. auch BLADIN, **92**. I. 815); erhalten neben Tetrazylhydrazin bei der Reduktion des Diazotetrazols mit $SnCl_2$, besser durch Reduktion des Diazotetrazols mit A.; giebt bei der Zers. mittels rauchender Salzsäure (200°; 3 Stunden) Kohlendioxyd, Stickstoff und Chlorammon neben unverändertem Tetrazol, so dafs die Zers. nach der Gleichung:

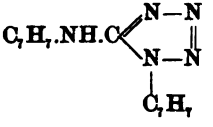
$$CH_2N_4 + 2H_2O = CO_2 + 2NH_3 + N_2$$

verläuft; Salze des Tetrazols: s. *Tetrazolnatrium*, $CHN_4Na + H_2O$, dünne Prismen,

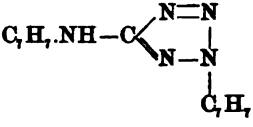
sll. in Wasser. — b. *Bariumsalz*, $(CHN_4)_2Ba + 3{,}5H_2O$, durchsichtige, rhombische Prismen; ll. in Wasser.

Alkylderivate des Amidotetrazols. 1. *Dimethylamidotetrazol*, $C_3H_7N_5$ (Z. 80°, Blättchen aus Essigäther; sehr hygroskopisch; stark alk.; ll. in A., Essigäther; swl. in Ä.), giebt u. a. das *Chlorhydrat* $C_3H_7N_5.HCl$ (F. 241° unter Zers.; weiße Nadeln; ll. in W.), das *Platindoppelsalz* $PtCl_6H_2(C_3H_7N_5)_2$ (F. 200°, gelbe Nädelchen aus A.; Prismen aus W.; ll. in W.). — 2. *Monomethylamidotetrazol*, $C_2H_5N_5$ (F. 218—220°, weiße Nädelchen aus Wasser), scheint ein Nitrosamin zu sein; erhalten in geringer Menge neben der Dimethylverb. aus Amidotetrazol mittels Jodmethyl bei 160—165° (3 Stdn.). — 3. *Diäthylamidotetrazol*, resp. dessen *Chlorhydrat* $C_6H_{11}N_5.HCl$ (F. 232 bis 233°, weiße Nadeln aus A. mittels Ä.; ll. in W., A.).

Benzylderivate des Amidotetrazols. 1. Überschüssiges Benzylchlorid bildet mit Amidotetrazol beim Sd. *α-Dibenzylamidotetrazol:*



resp.



(F. 88,5°, mikroskopische Nädelchen aus h. W.; ll. in A., Ä.; alk.; Lsg. der Salze neutral), giebt u. a. das *Chlorhydrat* $C_{15}H_{15}N_5.HCl$ (F. 208—209°, Nadeln; ll. in h. W., A.), das *Nitrosamin*, $C_{15}H_{14}N_5.NO$ (F. 105°, gelbe Nädelchen aus der Nitritlsg. mittels Essigsäure gefällt), den *Benzyloxytetrazolbenzyläther (Dibenzyloxytetrazol)*, $C_7H_7O.CN_4.C_7H_7$ (F. 106°, Nadeln aus A.; aus dem Nitrosamin durch Kochen mit Wasser). Durch Variieren der Reaktionsbedingungen lassen sich aber verschiedene Körper darstellen, welche, vorläufig als Benzylamidotetrazole beschrieben, noch nicht näher aufgeklärt sind. Solche sind: 2. *α-Monobenzylamidotetrazol*, $CN_5H_2.C_7H_7$ (F. 191—192°, aus verd. A.), erhalten durch gelindes Kochen von Amidotetrazolsäure mit Soda und Benzylchlorid unter Zusatz von W. und etwas A.; zl. in A., Ä., h. W.; Rk. neutral. — 3. *β-Monobenzylamidotetrazol*, $CH_3N_5.C_7H_7$ (F. 181°, weiße Blätter; wl. in W.; l. in A.; zum Unterschied von dem Isomeren l. in Mineralsäuren und in Alkalien). — 4. *β-Dibenzylamidotetrazol*, $CN_4H(C_7H_7)_2$ (F. 169—170°, glänzende Nädelchen aus A.; unl. in W.; wl. in Ä.), sehr indifferent und daher vielleicht gar kein Tetrazolderivat; erhalten durch Kochen (4 Stdn.) von Amidotetrazol (5 g) mit Ätzkali (zunächst 15 g, nach 2 Stdn. weitere 10 g) und Benzylchlorid (30 g) in verd. A.; giebt die *Nitrosoverb.* $C_{15}H_{14}N_5.NO$ (F. 97—98°, glzd. gelbe Tafeln aus h. A.).

Benzylderivate des Tetrazylhydrazins. 1. *α-Benzaldibenzyltetrazylhydrazin*, $C_{22}H_{20}N_6$ (F. 98°, Nädelchen), erhalten durch Einw. von Benzaldehyd auf durch Reduktion des α-Nitrosodibenzylamidotetrazols mittels Zinkstaub und Eg. in A. gewonnenes Dibenzyltetrazylhydrazin, ferner durch Benzylieren des Benzaltetrazylhydrazins. — 2. *β-Dibenzylbenzaltetrazylhydrazin*, $C_6H_5—CH=N—(NCN_4)(C_7H_7)_2$ (F. 132—133°, seideglänzende Blättchen; l. in Ä., A.), erhalten neben *α-Tribenzyltetrazylhydrazin*, $C_{22}H_{22}N_6$ (F. 153°, weiße Nadeln aus Essigäther; auch durch Benzylierung des Tetrazylhydrazins in alk. Lsg. dargestellt), durch Kochen einer Lösung von Benzaltetrazylhydrazin in wenig Ätznatron mit überschüssigem Benzylchlorid. — 3. *α-Benzalmonobenzyltetrazylhydrazin*, $C_{15}H_{14}N_6$ (F. 160—161°, gelbliche Flocken aus A.), erhalten als *Chlorhydrat*, $C_{15}H_{14}N_6.HCl$ (F. 246°, unl. in Ä.), neben der Dibenzylverb. (F. 98°, s. o.) bei der Einw. von Benzylchlorid auf Benzaltetrazylhydrazin. — 4. *α-Benzyltetrazylhydrazin*, $C_8H_{10}N_6$ (F. 123°, glänzende Blättchen aus W.; zl. in W.; wss. Lsg. stark reduzierend), erhalten als *Chlorhydrat*, $C_8H_{10}N_6.HCl$ (F. 200° unter Zers.; Nadeln), durch Kochen der Benzalverb. mit Salzsäure bis zur Vertreibung des Benzaldehyds. — 5. *β-Benzalbenzyltetrazylhydrazin*, $C_{15}H_{14}N_6$ (F. 190°,

wl. in A.; unl. in W.), erhalten durch Kochen von Benzaltetrazylhydrazin (2 g) mit Na_2CO_3 (1 g) und Benzylchlorid (1,3 g) unter Zusatz einiger Kubikzentimeter W. u. A. — 6. *β-Tribenzyltetraxylhydraxin*, $C_{22}H_{22}N_6$ (F. 121°; unl. in Alkalien und SS.), nicht verändert beim Kochen, resp. Erhitzen mit Alkalien und SS. und mit Amylnitrit; erhalten durch Benzylieren von Benzaltetrazylhydrazin in sehr stark alk. Lsg. unter Abspaltung des Benzaldehyds. (LIEBIG's Ann. **287**. 233—65. 7/8. [27/6.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) WACHTER.

J. Fränkel und **K. Spiro**, *Über die Darstellung von Indigo aus Äthylendianthranilsäure.* Die freie Äthylendianthranilsäure stellt man am besten aus ihrem Diäthylester dar. Letzterer wird gewonnen, indem man 4 Mol. Anthranilsäureäthylester, K. 266—268°, mit 1 Mol. Äthylenbromid auf 140—160° erhitzt. Der Ester bildet schöne Nadeln, F. 117°. Der Ester zeigt keine basischen Eigenschaften, löst sich nicht in HCl, obwohl die freie S. zugleich eine schwache Base ist. Man sollte ein entgegengesetztes Verhalten erwarten. Ähnliche Verhältnisse finden sich bei der Anthranilsäure und ihrem Ester. Vff. wollen daraus auf eine ammoniumartige Konstitution dieser Ester schließen. Die freie Äthylenanthranilsäure (I.) krystallisiert aus Nitrobenzol. F. 213—214°; wird sie mit 2—3 Tln. Ätzkali unter möglichstem Luftabschluß, am besten unter Durchleiten eines Wasserstoffstromes auf 260—300°

I. $C_6H_4<\begin{matrix}NH.CH_2.CH_2.NH\\COOH\quad\quad COOH\end{matrix}>C_6H_4$

II. $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}>C_6H_4$

erhitzt, bis sich die Schmelze intensiv gelbrot färbt, so enthält dieselbe einen Leukokörper (Indoxyl?), der durch den Sauerstoff der Luft zu Indigo (II.) oxydiert wird. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1685—88. 29/7. [3/7.] Berlin u. Straßburg.) MEYER.

R. Fleurent, *Über die Konstitution der Pflanzenalbuminoïde.* Vf. schließt an an die (**94**. I. 158) mitgeteilte Einw. von Barytwasser in Autoklaven auf Gluten, Pflanzencasein, -fibrin, -legumin u. -albumin, u. an die (**94**. II. 417) mitgeteilte Einw. von Barytwasser auf Asparagins. und Glutamins. Die Pflanzenalbuminoïde verhalten sich genau wie Tieralbuminoïde, indem die zur Hydratisierung nötige Wassermenge abhängig ist von besonderen Gruppen, für die Erzeugung des Ammoniaks, der Kohlens., Oxals. und Essigs. und von einem besonderen Kern zur Erzeugung des fixen Rückstandes. Die Form und Konstitution beider Teile werden eingehender besprochen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 216—19.) HAEFCKE.

T. Thayer, *Künstliches Wintergrünöl.* Eine gesättigte Lsg. von Salicylsäure in 690,85 g Methylalkohol wird am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, HCl bis zur Sättigung eingeleitet, dann 10 g Salicyls. zugesetzt u. wieder mit HCl gesättigt, bis im ganzen 505,47 g Salicyls. eingetragen sind. Zum Schlusse wird noch 2 Stdn. lang trockene HCl eingeleitet. Von den sich bildenden zwei Schichten wird die untere dann mit W. gewaschen, mit Wasserdampf rektifiziert und mit $CaCl_2$ getrocknet. (Amer. Journal of Pharmacie **1895**. 244; Pharm. Centr.-H. **36**. 490. 29/8.) HESSE.

E. J. Parry, *Sandelholzöl.* Nach den Unterss. von CHAPOTEAUT besteht Sandelholzöl fast ausschließlich aus einem Alkohol Santalol, $C_{15}H_{26}O$, und dessen Aldehyd $C_{15}H_{24}O$. Um Sandelholzöl zu identifizieren und Verfälschungen mit Cedernholzöl zu erkennen, dient die Acetylierung des Alkohols und Bestimmung der Verseifungszahl des Acetylderivates. Man digeriert etwa 10 g Öl mit einer nahezu gleichen Menge Eg. während einer halben Stunde bei 150° in einer Druckflasche, entfernt durch Waschen in einem Scheidetrichter die freie Essigs., trocknet, verseift wie gewöhnlich mit alkoh. Kalilauge und bestimmt den Verbrauch an letzterer. Fünf Proben reinen Sandelholzöls vom D. 0,9779—0,9803 und der Jodzahl 190,6—210,3

verbrauchten vor der Acetylierung 0,62—0,96% KOH, nach der Acetylierung bis 19,85% KOH und enthielten 83—90% Santalol. Cedernholzöl braucht zur Verseifung des acetylierten Öls 1,72—2,32% KOH. Im Verlauf der Destillation Sandelholzöl nimmt D. zu, weil zuerst der Aldehyd übergeht, während das wenig bare Fett am längsten zurückbleibt. (Pharm. J. Transact. **55**. 118—19. 108. Pharm. Conf. Bournemouth.) BODLÄNDER

R. Heise, *Zur Kenntnis der Kermesbeeren- und Kermesschildlausfarbstoffe.* Farbstoff der gemeinen Kermesbeere (Phytolacca decandra L.) ist schon Gegenstand von Unterss. gewesen, welche Vf. zusammenstellt. Ein im Gesundamt selbst dargestellter Saft zeigte passend verd. eine von den bisher beschrie Spektren abweichende Absorption. Dieselbe war im wesentlichen zwischen D u. vorhanden, während bei günstiger Beleuchtung u. Konzentration auch die Ande eines Maximums auf F erkennbar wurde. Bei Zusatz von HCl zum verd. Saft die Lsg. violetter u. die Absorption, besonders im indigoblauen Teile des Spektr schwächer. Wenig Ammoniak macht die ursprüngl. Fl. stärker violett, als HCl, die Absorption nach dem Violett zu bei G bedeutend intensiver. Es werden f die Spektra nach Zusatz von Alaun, von Alaun und NH_3, des mit A. stark Saftes in salzsaurer und ammoniakalischer Lsg. beschrieben. Beim Aufbewahren Saftes in kleinen, lose verschlossenen Flaschen ändert sich derselbe ganz wesen der Phytolaccafarbstoff scheint nicht viel zersetzlicher zu sein, als der Rot farbstoff, wie vergleichende Verss. ergaben. Er passiert in kleinen Mengen den O nismus unzersetzt.

Für den Nachweis des Phytolaccafarbstoffes im Weine giebt Vf. d folgender Weise abgeänderte Verf. von MACAGNO an: 20 ccm des zu prüf Weines werden mit 10 ccm einer 10%igen Lsg. von Kalialaun und 100 ccm 10%igen Lsg. von krystall. Soda durchgeschüttelt. Reagiert die Mischung auf L mus noch sauer, so ist tropfenweise Sodalsg. bis zur völligen Neutralisierung hi zufügen. Ist das Filtrat rot gefärbt, so wird das Vorhandensein von Phytol farbstoff festgestellt: a. durch Schütteln mit Amylalkohol, wodurch der Far weder aus saurer, noch alkalischer Lsg. extrahiert wird; b. durch Ansäuern einigen Tropfen Essigs. und Zusatz einer konz. Lsg. von Natriumdisulfit: der L stoff bleibt unverändert; c. fixe Alkalien färben die Fl. rein gelb. Dieser Pr muſs eine Unters. auf Teerfarbstoffe vorangehen. Einen Unterschied zwischen Phytolaccafarbstoff und dem Farbstoff der roten Rüben konnte Vf. ebenso w wie andere Untersucher finden. In dem frischen Safte der Phytolacca wurde M nachgewiesen.

In der Kermesschildlaus (Lecanium Ilicis L.) sind zwei Farbstoffe vorha und zwar ein im trockenen Zustande rotgelber u. in sehr geringer Menge ein s von brauner Farbe. Zur Darst. wurde das Rohprod. mit Ä. von Wachs und befreit, dann mit durch Schwefels. angesäuertem A. ausgekocht; die alkoh. Lsg. w mit Ä. durchgeschüttelt und mit so viel W. versetzt, daſs zwei Schichten entstan In der äth. Schicht sind zwei Farbstoffe vorhanden; der eine derselben (der rotge wird dem Ä. mittels einer starken Lsg. von Natriumacetat entzogen. Beim Verse der letzteren mit Schwefels. scheidet sich unter Übergang der dunkelvioletten bung in eine ziegelrote der Farbstoff in schön orange- bis ziegelroten, aus fe Nädelchen bestehenden Flocken ab, die durch Umkrystallisieren aus salzsaurem schwefelsäurehaltigem W. noch weiter gereinigt werden können. Der Farbstoff N-frei, l. in Ä., h. W. und A., unl. in Bzl. u. Chlf. Es werden die Rkk. des Fa stoffes beschrieben: Alkalien, Kalkwasser, Alkalicarbonat geben eine intensiv viol Färbung, die in den ersten beiden Fällen braun wird; Eisenacetat fällt schm Bleiacetat violett, Kupfersulfat rotviolett, SO_2 und Essigs. lassen die wss. Lsg.

verändert, Alaun giebt karmoisinrote Färbung, Alaun und NH_3 oder Na_2CO_3 fällen ihn völlig als karmoisinroten Lack. Die Spektra sind durch Skizzen vorgeführt.

Der in Natriumacetat unl., in Ä. l. Farbstoff wurde nach dem Entfetten aus wss. Lsg. mit saurem Ä. erhalten. Das dunkelbraune Pulver ist in A. u. Ä. ll., in W. wl. Er unterscheidet sich von dem rotgelben Farbstoff durch sein Verhalten zu Fällungsmitteln und durch sein Spektrum. Vergleicht man letzteres mit dem Farbstoff der Cochenilleschildlaus, so unterscheiden sich beide scharf durch das charakteristische Absorptionsspektrum in wss. Lsg.; ferner ist der Kermesfarbstoff in Ä. ll. u. giebt in dieser Lsg. ebenfalls ein charakteristisches Spektrum, während der Cochenillefarbstoff in Ä. unl. ist. Kermesfarbstoff kann krystall. erhalten werden, beim Cochenillefarbstoff ist diese Eigenschaft noch nicht beobachtet worden. (Arbb. Kais. Ges.-A. **11**. 513—23.) PROSKAUER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

A. Dieudonné, *Eine einfache Vorrichtung zur Erzeugung von strömenden Formaldehyddämpfen für Desinfektionszwecke.* Vf. hat Verss. mit der von TOLLENS zur Darst. von Formaldehyd beschriebenen Lampe (**95**. I. 729) mit günstigem Erfolge ausgeführt, wobei es sich zeigte, daſs Milzbrandsporen nach $9^1/_2$ Stunden, Cholera-, Typhuskeime u. Staphylococc. aureus schon nach sehr kurzer Zeit von den Dämpfen des Formaldehyds unter einer 10 l fassenden Glocke getötet wurden. In einem Raume von 28,4 cbm Inhalt waren die letzteren Mikroorganismen stets nach 24 Stdn. vernichtet, Milzbrandsporen u. die Bakterien des Zimmerstaubes dagegen am Leben geblieben. Besser regulierbar als die TOLLENS'sche Lampe ist eine von KRELL ersonnene; dieselbe hat sich demselben bereits seit einigen Jahren für Konservierungsversuche bewährt. Sie besteht aus einer Lötlampe, System BARTHEL, und einem in das Ausströmungsrohr passenden Einsatz von Platingeflecht. Diese Vorrichtung ergab sowohl bei Desinfektionsversuchen im Kleinen (Glasglocke), als auch in einem gröſseren Zimmer befriedigende Resultate. Es wurden in letzterem im ganzen aus 320 g Methylalkohol Aldehyd erzeugt. Sowohl Milzbrandsporen, als auch andere pathogene Bakterien, die als Testobjekte an verschiedenen Stellen des Raumes in der mannigfachsten Art untergebracht waren, wurden nach 24-stündiger Dauer des Vers. (bei 10° C.) vernichtet. Vf. glaubt, daſs die KRELL'sche Lampe geeignet sei, eine Lücke in unseren Desinfektionsverfahren auszufüllen. Durch ihre Einrichtung ist es möglich, bestimmte, vielleicht besonders infektionsverdächtige Stellen der zu desinfizierenden Objekte lange Zeit der unmittelbaren Einw. strömender Formaldehyddämpfe auszusetzen. Ferner dürfte die Lampe für Kasernen, kleinere Krankenhäuser, besonders auf dem Lande, überhaupt für Anstalten, welche keine kostspieligeren Einrichtungen sich anschaffen können, auch für militärische Zwecke im Felde ein billiges und einfach zu handhabendes Desinfektionsmittel sein. (Arbb. Kais. Ges.-A. **11**. 534 bis 543.) PROSKAUER.

L. Adametz, *Über Micrococcus Sornthalii.* Vf. schildert einen Spaltpilz, welcher wegen seines häufigen Vorkommens in der Milch und seiner Fähigkeit, Käseblähung zu verursachen, für die Milchwirtschaft von Interesse ist. Dieser Spaltpilz, Micrococcus SORNTHALII, erscheint mkr. in zu Häufchen gelagerten Kokken, seltener Tetraden, und auch in kurzen Ketten (meist 6—8 Glieder). Auf milchzuckerhaltigen Nährböden wächst er in charakteristischen Kolonien; seine Stich- u. Strichkulturen bieten jedoch nichts Bemerkenswertes. In sterilisierter Milch beginnt zwischen 30 bis 36 Stunden die Gärung u. bald darauf die Ausscheidung des Caseïns. Diese erfolgt entweder in groſsen, schleimigen Flocken oder gleich homogen. Die Gärung kommt nur auf Kosten des Milchzuckers zu stande, wobei die entwickelten Gase aus etwas

mehr als $^3/_4$ Volumteilen CO_2 bestanden. Fast $^1/_4$ dürfte dann als H_2 angesehen werden, weil dieses Gas neben CO_2 in fast allen bisher näher untersuchten, bei Spaltpilzgärungen auftretenden Gasgemengen in gröfserer oder geringerer Menge sich zu entwickeln pflegt. A. wurde nicht gebildet, ebenso wenig wie flüchtige Fettss.; die saure Rk. der Milch wird durch Milchsäure verursacht das Caseïn bei der Gärung nicht angegriffen. Bei einer drei Wochen alten Milchkultur waren 1,71% des Milchzuckers zers. worden. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt Gärung u. flockige Caseïnbildung viel später ein. Alle diese Angaben beziehen sich auf eine Varietät, die Vf. mit Micr. Sornth. I bezeichnet, u. welche aus Milch isoliert war. Seine Gärungsthätigkeit büfst dieser Pilz schon bei 14° C. ein. — Die aus schwammartig geblähtem Käse erhaltene Varietät des Coccus (bezeichnet als Micr. Sornthal. II) verhält sich in sterilisierter Milch etwas anders. Die hier ausschliefslich feinflockige Fällung des Caseïns trat verhältnismäfsig erst spät ein, u. zwar lange nach dem Einsetzen der Gärung.

Mit Varietät I ausgeführte Verss. über das Verhalten in Käsemasse lieferten den Beweis, dafs der Micr. Sornthal schon bei gewöhnlicher Temperatur darin Gärung auszulösen vermag, um Blähungserscheinungen zu bedingen. Vf. neigt sich der Ansicht zu, dafs der Coccus Euterentzündung zu veranlassen vermag, besonders da er auch in der Mischmilch einer Herde gefunden wurde, in welcher ein Tier an einer Euterentzündung litt. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 1. [II. Abtlg.] 465—73. Krakau.) Proskauer.

S. Sterling, *Die peptonisierenden Bakterien der Kuhmilch.* Vf. hat im Anschluss an die Arbeit Flügge's (94. II. 385) einige weitere Studien über die Frage der Peptonisierung der Milch durch spezifische Mikroparasiten angestellt. Die Ergebnisse der Unterss. drückt Vf. in folgenden Sätzen aus. Sowohl in der abgekochten, wie auch in der nach den heute üblichen Verff. durch Hitze sterilisierten Milch finden sich stets Mikroorganismen, welche sich mit Hilfe von Dauerformen vermehren. Diese gehören sowohl den Aëroben, wie den Anaëroben an und vermehren sich bei Temperaturen über 16°. Unter den Aëroben finden sich die peptonisierenden Gattungen, welche Vf. mit Rücksicht auf ihre Herkunft u. Eigenschaften als Bac. lactis peptonans α, β, γ, δ, ε bezeichnet; sie haben in vielen Beziehungen Ähnlichkeit mit den Stäbchen Flügge's u. Bujwid's. Peptonhaltige Milch erweist sich als besonders schädlich für den kindlichen Organismus, der weit weniger resistent ist gegen alle die Darmfunktion schädigenden Einflüsse. Die Menge des Peptons in der Milch hängt ab von der Art ihrer Aufbewahrung von der Melkzeit bis zum Augenblicke des Konsums, ferner von der Reinlichkeit der Stallluft, der Kuheuter, der Melkerhände u. dgl. m. Es ist leichter, die Milch sachgemäfs aufzubewahren, als das Hineingelangen der peptonisierenden Bakterien zu verhüten. Die Aufbewahrung mufs unter den von Flügge (l. c.) angegebenen Bedingungen (unter 16° C.) geschehen. Keines der üblichen Sterilisierungsverff. befreit die Milch von den peptonisierenden Bakterien. Die kostspieligen Sterilisierungsapparate bezeichnet Vf. sogar als verwerflich; die Spezialbetriebe zur Versorgung der Säuglinge mit Kuhmilch sollten daher ihr Bestreben nicht darauf richten, mit teuren Sterilisatoren zu arbeiten, sondern auf die Verbesserung der Milchqualität (Gesundheit der Kühe, gutes Futter, Reinheit der Stallungen, Milchgefäfse, des Personals, Aufbewahrung und Transport der Milch u. dgl.). Die einfachste und leichteste Sterilisierungsart ist die Abkochung der Milch in reinen Gefäfsen auf dem Küchenherde oder auf dem Wasserbade, am besten in kleinen, in wohlverschlossene Flaschen gefüllten Rationen (Soxhlet). Eine solche Milch ist dann unter 16° aufzubewahren, z. B. in kaltem W. Gröfsere Milchvorräte soll man nicht aufstapeln.

Peptonhaltige Milch unterscheidet sich nicht immer von normaler. Wichtig ist die Beobachtung, dafs gerade die sterilisierte Milch der Peptonisierung leichter unter-

liegt, als die rohe Milch. Die peptonisierenden Bakterien beeinflussen das Eiweifs unmittelbar u. nicht etwa mittelbar durch irgend einen von ihnen abgesonderten chem. Körper (Enzym). Der bittere Geschmack der Milch, welcher bisher allein dem Viehfutter oder der Anwesenheit von Eiterkörpern zugeschrieben wurde, hängt möglicherweise von der Anwesenheit von Pepton in der Milch ab. (Diese Ansicht hat bereits HÜPPE geäufsert [91. II. 722], sie scheint aber nicht immer zutreffend zu sein, wie eigene Erfahrungen lehren. D. Ref.) (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 1. [Abtlg. II.] 473—81. Lodz. Hyg. Inst. Jena.) PROSKAUER.

E. A. de Schweinitz und **Marion Dorset**, *Die Zusammensetzung von Bacillus Tuberculosis und Bacillus Mallei.* Die Kulturen wurden durch Filtration von den Nährflüssigkeiten sorfältig getrennt u. vor der Analyse bei 100° getrocknet. Bacillus Tuberculosis war teils in Bouillon, teils in einer Lsg. von 70 g Glycerin, 1 g Monokaliumphosphat, 10 g Ammoniumphosphat, 10 g Chlornatrium, 2 g Asparagin u. 0,2 g Magnesiumsulfat in 1000 ccm W. gezüchtet, Bacillus Mallei in Bouillon. Es enthielten:

	C	H	N	S	P in verd. HNO_3 l.	P im ganzen	Asche
B. Tuberculosis in Bouillon	62,98	7,39	8,04	0,44	0,19—0,66	0,87	1,77
B. Tuberculosis in künstlicher Mischung . . .	62,16	9,19	8,94	0,22	—	0,66	1,92
B. Mallei in Bouillon . . .	41,81	5,89	14,05	0,99	—	1,10	5,18

Ebenso wie in der Elementarzusammensetzung zeigt sich auch in den einzelnen abscheidbaren Stoffen ein grofser Unterschied zwischen den beiden Arten. Es fanden sich bei der spezielleren Unters. folgende nähere Bestandteile:

	Ätherextrakt	Alkoholextrakt	Albuminoide	Cellulose	Asche
B. Tuberculosis in Bouillon	39,29	3,04	47,84	7,37	1,77
B. Tuberculosis in künstlicher Mischung	37,57	4,44	55,87	4,75	1,92
B. Mallei in Bouillon	7,78	—	87,76	5,87	5,18.

Die Zahlen für Cellulose wurden durch Behandlung der Rückstände vom alkoh. Auszug mit 1,25%iger Natronlauge, während 40—60 Stunden, Waschen, Digestion mit 1,25%iger Schwefels. Waschen, Trocknen, Wägung u. Abzug der Asche erhalten. In Wirklichkeit enthält B. Tuberculosis allerdings Cellulose, wie durch die Bildung eines FEHLING'schen Lsg. reduzierenden Stoffes erwiesen wurde, aber in sehr geringer Menge, während sich bei B. Mallei durch Schmelzen mit Ätznatron bei 180° und nachfolgende Behandlung mit H_2SO_4 die Abwesenheit von Cellulose ergab. Die für Cellulose angegebenen Zahlen drücken also nur den organischen unl. Rückstand aus. Das Fett aus B. Mallei scheint aus Glyceriden der Oleïn- und Palmitins., das Fett aus B. Tuberculosis aus Glyceriden der Palmitin- und Arachinsäure zu bestehen. — Jedenfalls ist das Studium der näheren Bestandteile und der Elementarzusammensetzung der Mikroorganismen für ihre Klassifikation von Wichtigkeit. (J. Amer. Chem. 17. 605—11. August.) BODLÄNDER.

Mineralogische und geologische Chemie.

W. Barlow, *Über die geometrischen Eigenschaften homogener starrer Strukturen und ihre Anwendung auf Krystalle. Mit 2 Tafeln.* Vf. definiert eine homogene starre Struktur als „eine Anordnung von beliebig beschaffener Materie konstanter Form, die

sich gleichmäfsig in ihrer ganzen Ausdehnung wiederholt", und findet, dafs alle von homogenen Strukturen dargebotenen Symmetriearten in 32 Klassen zerfallen, deren unterscheidende Merkmale genau jene der 32 geometrisch möglichen Klassen der Krystallsymmetrie sind (**92**. II. 491). Die Krystalle sind also in dem angegebenen Sinne homogene Strukturen. Auf Einzelheiten der rein geometrischen Betrachtungen kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden. (Z. Krystall. **23**. 1—63. London.) HAZARD.

E. von Fedorow, *Das Grundgesetz der Krystallographie. (Mit einer Figur.)* Vf. weist darauf hin, dafs das von HAUY aufgestellte und von anderen bestimmter formulierte sogen. Gesetz der einfachen rationalen Indizes nicht in Widerspruch mit dem von BERNHARDI u. WEISS aufgestellten Gesetz der Zonen steht, nach welchem jede Zone, in der zwei mögliche Krystallflächen vorhanden sind, möglich und ebenso jede zwei möglichen Zonen gemeinschaftliche Fläche wieder eine mögliche Fläche des Krystallflächenkomplexes ist, sondern dafs beide Gesetze sich auf zusammenhängende, von einander ableitbare Begriffe beziehen. Als weiteres allgemeines Gesetz kommt speziell für die physikalische Krystallographie das der Parallelität der gleichen Krystallteilchen oder der gleichen physikalischen Eigenschaften in gleichen Richtungen hinzu, welches auf entschieden allgemeinerer Erfahrung beruht, als jene der geometrischen Krystallographie zukommenden. Wir haben nach den Ausführungen des Vfs. als einziges Grundgesetz der Krystallographie überhaupt das der physikalischen Gleichwertigkeit gleicher Richtungen zu erblicken, „das Grundgesetz der geometrischen Krystallographie ist in ihm als ein Teil desselben enthalten, und der Rest besteht in der Behauptung der krystallinischen Homogenität". (Z. Krystall. **23**. 99 bis 113. St. Petersburg.) HAZARD.

C. Viola, *Über das parallel polarisierte Licht bei der Untersuchung der Einschlufsmineralien.* Vf. erörtert auf rein mathematisch-physikalischem Wege die Resultate, welche sich bei der Unters. übereinander gelegter Schliffe unter Verwendung der Nikols gewinnen lassen, und die namentlich von Wert sind, wenn es sich um die optische Bestimmung eingeschlossener Mineralien handelt. (Z. Krystall. **23**. 227—34. Rom.) HAZARD.

de Souza-Brandão, *Über die Rationalität einer dreizähligen Symmetrieaxe.* Bei der Beantwortung der Frage nach der Rationalität dreizähliger Symmetrieaxen ist nach dem Dafürhalten des Vfs. v. FEDOROW nicht weit genug gegangen, während HECHT zu viel zu beweisen versucht hat. Nach dem Vf. ist die Frage mit dem Nachweis erledigt, dafs für einen bestimmten Winkel ein und nur ein rationaler Komplex existiert, und dafs diesem einzigen rationalen Komplex auch die dreizählige Axe als Kante angehört. Auf Einzelheiten der mathematischen Deduktionen kann hier nicht eingegangen werden. In einem angehängten Abschnitt vertritt Vf. die Meinung, dafs nicht, wie v. FEDOROW will, der grundlegende Gedanke der Strukturtheorien an die Spitze der Krystallographie gehöre, sondern dafs eine Förderung der Wissenschaft nur von dem Zonen- oder Rationalitätsgesetz, einem durch die Forschung vollkommen bestätigten Erfahrungsgesetz, zu erwarten sei. (Z. Krystall. **23**. 249 bis 258. Lissabon.) HAZARD.

C. Viola, *Ausgleichungsmethode der geometrischen Krystallographie. (Mit fünf Figuren.)* Vf. giebt in der Arbeit eine Methode an, durch die man auf verhältnismäfsig einfache Weise die sechs gemessenen Winkel von vier Grundflächen eines Krystalls rechnerisch mit grofser Wahrscheinlichkeit korrigieren kann. (Z. Krystall. **23**. 333—43. [Mai 1894]. Rom.) HAZARD.

W. M. Foote, *Über Leadhillitpseudomorphosen von Granby, Mo.* Von der Bee Cellar-Grube zu Granby stammende Stufen zeigten im allgemeinen den Calcit durch

Cerussit ersetzt, in einzelnen Fällen trat aber an dessen Stelle Leadhillit, auf dem sich jüngere Cerussit- und Calaminkryställchen angesiedelt hatten. Der Leadhillit wurde durch seine vollkommene Spaltbarkeit und durch die Bleisulfatabscheidung beim Kochen in Salpeters. vom Cerussit unterschieden. In seltenen Fällen füllte Leadhillit auch Bleiglanzformen aus, u. zwar gewöhnlich ohne Andeutung von Krystallisation als 2—2,5 harte, faserige, graue, amorphe Masse. Die chemische Unters. der Pseudomorphosen wurde nur sehr unvollkommen durchgeführt. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] **50**. 99. 21/8.) HAZARD.

W. H. Hobbs, *Mineralog. Notizen.* 1. **Cerussit mit einem Galenitüberzug aus der Gegend von Missoula, Mont.** Die Cerussitkrystalle haben einen lang prismat. Habitus, wenig entwickelte Endflächen, sind weifs, etwas durchscheinend und von einem sehr dünnen, metallisch glänzenden Häutchen überzogen. Sie wiesen auf (110), (100), (130), (010), (001), (332), (111), (380) u. hatten die Zus. I., aus welcher Analyse sich nach Beseitigung der Verunreinigungen für PbO und CO_2 83,90, bez. 16,10 (beim Cerussit 83,52, bez. 16,48) ergeben. Die Spur S u. der Überschufs von Pb machen es wahrscheinlich, dafs die dünnen Überzüge aus Bleiglanz bestehen. — 2. **Baryt und Manganit von der Lucygrube, Negaunee, Mich.** Die unters. Barytkrystalle waren zwar nicht schlecht entwickelt, ergaben aber infolge von Verwachsung nicht nach allen Richtungen hin annähernd sichere Werte, so dafs die Angaben hier ausgelassen werden sollen. Die Manganitkrystalle erwiesen sich als jünger und zeigten namentlich bei inniger Berührung mit solchen vom Baryt oft blofs das Grundprisma und die Basis. Ihre Zus. ist unter II. angegeben und ist der für die reine Manganitsubstanz berechneten in befriedigendster Weise ähnlich. — 3. **Chloritoid aus Blöcken von der Südküste des Michigamme Lake, Michigan.** Chloritoid findet sich offenbar metamorphen Ursprungs in bis 6 cm grofsen Krystallen in phyllitischen, bisher blofs in Blöcken bekannten Gesteinen an der Südküste des Michigamme Lake. Die grofsen porphyrischen Krystalle sind nach der Basis tafelförmig, haben hexagonalen Umrifs und sind ein Drittel so dick als lang oder breit. Die Härte ist zwischen 5 u. 6. Gewöhnlich sind die Krystalle polysynthetisch verzwillingt und nach der Basis vollkommen, nach einem Prisma oder einer Pyramide minder vollkommen und nach dem Klinopinakoid unvollkommen spaltbar. Die Zus. von mit Quarz und Magnetit verunreinigtem Material wird unter III. angegeben. — 4. **Apatit und Hessonit in einem Pegmatit aus Canaan.** Unter diesem Titel werden eine Anzahl von Mineralien aufgezählt, die, teilweise in aufserordentlicher Gröfse auskrystallisiert, in Pegmatitgängen vorkommen, welche den Gneifs östlich vom Whiting River, Canaan, Ct., durchsetzen.

	SiO_2	$BaCO_3$	$CaCO_3$	$MgCO_3$	Mn	MgO	CaO	FeO	PbO
I.	2,15	—	—	—	—	—	—	—	80,83
II.	—	0,58		2,98	60,29	—	—	—	—
III.	35,52	—	—	—	—	0,76	1,38	22,38	—

	Fe_2O_3	Al_2O_3	O (berechnet)	S	P_2O_5	CO_2	H_2O	Summe
I.	0,55		—	Spur	—	15,51	—	99,04
II.	—	—	26,35	—	—	—	10,04	100,24
III.	5,85	29,53	—	—	Spur	—	5,94	101,36.

(Am. J. Science, SILLIMAN [3.] **50**. 121.) HAZARD.

W. F. Hillebrand, *Calaverit vom Cripple Creek in Colorado.* Im Tellurgold des Erzdistriktes vom Cripple Creek wurde Silber nachgewiesen, infolgedessen wurde das Mineral zunächst als Sylvanit angesprochen. Die neue Unters. erstreckte sich auf Material: I. Der Prinz-Albert-, II. der Raven- und III. der C.-O.-D.-Grube. Am

reinsten ist die Probe von der Prinz-Albertgrube, dieselbe hatte eine Härte von gegen 3 u. D^{24}. 8,91, welche bei vollkommen reinem Material auf 9 ansteigen dürfte. Bei III. ist für O, F u. l. SiO_2 noch etwa 0,95% zuzufügen. Scheidet man alles bis auf Au, Ag und Te aus und berechnet diese 3 auf 100, so erhält man die Zahlen IV., V. und VI., welche das Mineral wegen des niedrigen Ag-Gehaltes dem Calaverit zuweisen, von welchem Au-Te-Ag-Mineral mit niedrigstem Ag-Gehalt bis jetzt auch noch kein Vorkommnis mit weniger als 3% Ag bekannt geworden ist. Über das Krystallsystem ließ sich nicht viel feststellen, da Streifung und Zwillingsbildung die Unters. fast unmöglich machten, es wird vermutet, das Mineral sei triklin, stehe aber durch Winkel und Axenverhältnis dem Sylvanit nahe.

	Te	Au	Ag	Fe_2O_3	Fe	S	Mn	Ca	Mg	Unl.	Summe
I.	57,27	38,95	3,21	0,12	—	—	—	—	—	0,33	99,88
II.	47,69	33,93	1,47	—	5,41	6,17	—	—	—	5,80	100,47
III.	53,89	39,31	0,85	—	1,67	1,58	0,23	0,51	0,10	0,91	
IV.	57,60	39,17	3,23								
V.	57,40	40,83	1,77								
VI.	57,30	41,80	0,90.								

(Am. J. Science Silliman [3.] **50**. 128.) Hazard.

J. Lemberg, *Zur mikrochemischen Untersuchung einiger Minerale aus der Gruppe der Lamprite (Kiese, Glanze, Blenden).* Zur Erkennung der meist im Dünnschliff undurchsichtigen u. auch bei auffallendem Licht nicht immer erkennbaren Mineralien verwendet Vf. 1. eine alkalische Bromlösung, hergestellt durch Auflösen von 4 g KOH in 25 ccm bei Zimmertemperatur mit Br gesättigtem Bromwasser und 2. eine Silberlösung, hergestellt durch Versetzen von 100 ccm kalt gesättigter schwefelsaurer Ag-Lsg. mit 5 g H_2SO_4. Da an dieser Stelle nicht auf Einzelheiten eingegangen werden kann, sei bloß das allgemeine Verhalten verschiedener Lamprite gegen die Lsgg. angeführt u. der Verlauf einiger besonders klarer Rkk. angeschlossen. Durch Bromlauge werden langsam verändert: Pyrit, Markasit, Kobaltnickelkies, Rotnickelkies, Antimonnickelglanz, Chloanthit (?), Fahlerzarten. In Bromlauge sind l.: gediegen Arsen, Auripigment, Realgar, Grauspießglanz, Zinkblende. Bromlauge oxydiert mehr oder minder rasch zu Oxyd oder Superoxyd: Greenockit, eisenhaltige Zinkblende, Millerit, Bleiglanz, Glanzkobalt, Glaukodot, Kupferglanz, Kupferkies, Buntkupfererz, Magnetkies, Mispikel, Löllingit, Smaltin, Gersdorffit, Fahlerzarten. Die Silberlsg. verändert sehr langsam: Pyrit, Markasit, Glanzkobalt, Kobaltnickelkies, Fahlerzarten. Es scheiden in ihr rasch metallisches Ag ab: Löllingit, Buntkupfererz, Kupferglanz, Smaltin, Rotnickelkies, gediegen As, Chloanthit, Fahlerzarten. Es setzen sich mit ihr zu Ag_2S um: Zinkblende, Greenockit, Auripigment. Es färben sich, mit ihr erwärmt, braunviolettblau u. können unter Umständen auch metallisches Ag abscheiden: Bleiglanz, Millerit, Magnetkies, Kobaltnickelkies, Mispikel, Kupferkies, Gersdorffit, Antimonnickelglanz. — Gediegen As, Auripigment, Realgar können durch die Bromlauge als Arsens. ausgeätzt werden. Zur weiteren Prüfung bildet frische, starke Chlorkalklsg. in der Kälte weißes, arsensaures Ca, welches nach Entfernung des Chlorkalks mit neutralem, salpetersaurem Ag sofort rotbraunes, arsensaures Ag giebt. Hiernach kann das As in Sublimationsprodukten, in dünnen Einlagerungen in Pyrit oder neben gediegen Sb sichtbar gemacht werden. — Grauspießglanz l. sich in der Bromlauge als antimonsaures K, in kalter Kalilsg. bedeckt er sich mit rotem Kermes und konnte so als kleine Einlagerungen in Plagionit und gediegenem Sb sichtbar gemacht werden. — Zinkblende l. sich in Bromlauge als ZnO, ein FeS-Gehalt wird durch Bildung von braunem Fe_2O_3 hierbei sichtbar. — Greenockit färbt sich in nahezu kochender Silberlsg. durch Ag_2S braun, Bromlauge bildet auf ihm etwas Cd-Hydroxyd, welches durch Schwefelammon wieder zu Schwefelkadmium zu-

rückgebildet wird. Giebt man dann Silberlsg. zu, so wird das neue CdS sofort zu Ag_2S, und die Greenockitkörner erscheinen dunkelbraun bis schwarz. Neben hellgelber Blende wird Greenockit sichtbar durch folgeweise Behandlung mit Bromlauge und Schwefelammon, dann ist der Greenockit mit neugebildetem CdS, die Blende mit etwas FeS bedeckt. Kalte verd. H_2SO_4 l. das FeS, weitere Silberlsg. läfst die gelbe Blende unverändert, bedeckt aber den Greenockit mit braunem Ag_2S. — Bleiglanz wird durch Bromlauge mit hellgelbem bis braunem Oxybromid + Superoxyd bedeckt, welcher Überzug von alkoh. Jodwasserstoffs. zu gelbem PbJ_2 wird. — Von den schwer sich verändernden Pyrit und Markasit wird letzterer rascher angegriffen als ersterer. — Buntkupfererz und Kupferglanz scheiden aus der kalten Silberlösung Silberkrystalle ab und können so neben schwarzer Zinkblende oder im Mansfelder Kupferschiefer erkannt werden. — Kupferkies färbt sich bei 50° mit Silberlsg. rotviolett, wodurch kleine Einlagerungen von Pyrit deutlich erkannt werden können. Dasselbe gilt für den Magnetkies. — Löllingit bedeckt sich in kalter Silberlsg. mit Silberkrystallen und wird durch Bromlauge langsamer als Mispikel zu braunem Fe_2O_3 oxydiert. Hierdurch liefsen sich Löllingiteinschlüsse in einem Fahlerz deutlich nachweisen. (Z. Dtsch. geol. Ges. **46**. 788—99.) HAZARD.

C. I. Istrati, *Rumänit (rumänischer Succinit).* Dieses fossile Harz, dessen jährliche, zur Hälfte durch die Gemeinde Coltzi gelieferte Produktion 80—100 kg beträgt, findet sich nach STEFANESCO fast ausschliefslich im Bezirke Buzeu in einem sandigen, miocänen Thon. Es erscheint bald kompakt, bald geschichtet oder faserig, nicht selten auch rissig und von winzigen Hohlräumen durchzogen in bis 5 kg schweren, sehr wechselnd gestalteten Stücken von aufserordentlich verschiedener Farbe. Neben gelben, dem Ostseebernstein ähnlichen Varietäten treten hellrosae, dunkelgranatrote, rauchgraue bis tiefschwarze auf. Manche Stücke geben einen grünlichen oder dunkelblauen Reflex und gerade diese mannichfaltigen, durch schroffen Wechsel von Farbe und Struktur bedingten Lichtreflexe machen den Rumänit besonders geschätzt. D. 1,052—1,119, Härte 2,5—3. Von den übrigen Succiniten und vom Retinit unterscheidet sich der rumänische durch gleichbleibenden C- und beständigen S- und Aschengehalt. F (bei gleichzeitiger Dampfbildung) schwankt zwischen 330 und 355°; es sind l. in A. 5,78%, in Ä. 14,27%, in Chlf. 8,31%, in CS_2 0,36%. Bernsteins. wurden 3,5—5,19% nachgewiesen. Das durch Destillation gewonnene Öl hatte D^0. 0,9813, D^{25}. 0,9678. Mit rauchender Salpeters. behandelt bildet der Rumänit eine bei 190° unter Verflüssigung zersetzbare Verb. von 54,29% C, 5,31% H u. 6,18% N. Die Zus. geht aus folgenden Analysen hervor:

Farbe	C	H	O (a. d. Differ.)	S	Asche
Schwärzlichgelb . . .	77,79*)	10,76	7,98	1,29	0,18
Etwas dunkler . . .	81,28	10,48	6,13	1,47	0,64
Rotbraun	79,81	10,13	8,21	1,33	0,52
Gelb glasartig . . .	81,68	9,80	6,40	1,27	0,85
Schwarz	83,29	10,77	4,45	0,93	0,56
Im Durchschnitt . .	81,15	10,39	6,63	1,26	0,55.

*) 79,79. Der Ref.

(Bul. Societ. di Sciinte fizice din Bucurescï **4**. 59—77. 12/8.) HAZARD.

S. L. Penfield und **J. H. Pratt**, *Über die chemische Zusammensetzung des Staurolithe und die regelmäfsige Anordnung der kohligen Einschlüsse seiner Krystalle. Mit sechs Figuren.* (Z. Krystall. **23**. 64—72. [November 1893.] New-Haven, Sheffield Scientific School. Lab. für Mineralogie u. Petrographie. — C. **94**. I. 921.) HAZARD.

S. L. Penfield, *Beiträge zur Krystallisation des Willemits. Mit sieben Fig* (Z. Krystall. **23**. 73—77. New-Haven, Sheffield Scientific School. Lab. f. Miner. Petrographie. — C. **94**. II. 63.) HAZARD

S. L. Penfield und **W. T. H. Howe**, *Über die chemische Zusammens des Chondrodits, Humits und Klinohumits. Mit drei Figuren.* (Z. Krystall. bis 98. [Dezember 1893.] New-Haven, Sheffield Scientific School. Lab. f. Miner. Petrographie. — C. **94**. II. 63.) HAZARD

L. V. Pirsson, *Über die Krystallform des Enargit. Mit sechs Figuren.* Krystall. **23**. 114—17. [November 1893.] New-Haven, Sheffield Scientific School. f. Miner. und Petrographie. — C. **94**. II. 62.) HAZARD

S. L. Penfield, *Über die Krystallform des Herderit. Mit 15 Figuren.* (Z. K stall. **23**. 118—30. New-Haven, Sheffield Scientific School. Lab. f. Miner. u. P graphie. — C. **94**. II. 806.) HAZARD

V. Goldschmidt, *Phosgenit von Monteponi. Mit einer Tafel und einer Fig* Vf. giebt zu der früheren Beschreibung (**93**. I. 992) von drei Krystallen als F setzung die Resultate der krystallographischen Unters. von 16 neu erhaltenen P genitkrystallen. (Z. Krystall. **23**. 139—48. Heidelberg.) HAZARD

A. S. Eakle, *Über Allanit und Turmalin aus New-Jersey. Mit sechs Figu* (Z. Krystall. **23**. 209—11. [27/11.] Ithaca, N.-Y., Cornell-Univ. Geological Labor. C. **94**. II. 566.) HAZARD

L. J. Igelström, *Magnetostibian, ein neues Antimonmineral von der Sjögr* Das seiner magnetischen Eigenschaften, seiner Ähnlichkeit mit Magnetit und s Antimongehaltes wegen als Magnetostibian bezeichnete Mineral bildet Körner (O ëder?) im Kalkstein. Bei wahrscheinlich starker Verunreinigung mit Ca- und Carbonat sowie Tephroitsubstanz, bei Vernachlässigung des As_2O_5-Gehaltes und der Annahme, daſs alle in Lsg. u. im Rückstand befindliche Kiesels. zum Tep gehöre, stellt Vf. für den auf 100 berechneten Rückstand von:

Sb_2O_5	As_2O_5	FeO	MnO	Fe_2O_3
9,83	1,54	17,16	59,11	12,36

die Formel $(MnO.FeO)_{50}Sb_2O_5 + (Fe_2O_3)_4Sb_2O_5$ auf und macht weiterhin unter nicht begründeten Voraussetzung, alles Fe sei als Oxydul zugegen, daraus: $(Mn FeO)_{85}Sb_2O_5$. (Z. Krystall. **23**. 212—14. Sunnemo, Schweden.) HAZARD

G. Boeris, *Über Chalkosin von Montecatini (Toscana). (Mit 3 Figg.)* Vf. obachtete an dem Mineral von jenem Fundort die Formen (100), (010), (110), (2 (012), (023), (011), (021)?, (052), (111), (112), von denen fünf für den Fundort sind, und (052) überhaupt noch nicht zur Beobachtung kam. Als nicht sicher stimmt bezeichnet Vf. das Prisma (270) und findet als neues Zwillingsgesetz zu drei bekannten, daſs eine Fläche von (011) als Zwillingsebene fungieren kann. Krystall. **23**. 235—39. Lab. d. Univ. Bologna.) HAZARD

S. L. Penfield, *Über Argyrodit und ein neues Sulfostannat des Silbers Bolivia.* (Z. Krystall. **23**. 240—48. [April 1894.] New-Haven. Sheffield Scient School. Lab. f. Min. u. Petrograph. — C. **94**. II. 566.) HAZARD

S. L. Penfield, *1. Anatas von Magnet Cove, Ark. 2. Über die Krystallform Penfieldits. 3. Über die Spaltbarkeit und Teilungsflächen beim Oligoklas und A* (Z. Krystall. **23**. 261—64. [New-Haven.] — C. **94**. II. 528.) HAZARD

A. Osann, *Über Cerussit vom Cabo de Gata.* Die untersuchten Krystalle stamm von der Grube Dos y quatro amijos, der bedeutendsten der Sierra del Cabo, die

Zink u. Bleierzen baut. Ihrer Ausbildung nach sind es zumeist pfeilspitzenähnliche oder herzförmige Zwillinge nach $\infty\breve{P}3$ (130). Einfache Krystalle oder die sonst gewöhnlichen Zwillinge nach ∞P (110) sind sehr selten. Die erstgenannten Zwillinge sind domatisch entwickelt, während bei dem seltenen Typus $\infty\breve{P}\infty$ (010) vorherrscht. Zur Beobachtung gelangten (010), (100), (001), (110), (130), (012), (011), (021), (031), (102), (111), (112), (211), (121). (Z. Krystall. **23**. 264—66. Heidelberg.) HAZARD.

S. L. Penfield und **J. C. Minor jun.**, *Über die chemische Zusammensetzung des Topases und deren Beziehung zu seinen physikalischen Eigenschaften.* (Z. Krystall. **23**. 321—29. [April 1894.] New-Haven. Sheffield Scientific School. Lab. f. Min. u. Petrograph. — C. **94**. II. 808.) HAZARD.

Ch. A. Ingersoll, *Über hemimorphe Wulfenitkrystalle von New-Mexico. (Mit 3 Figg.)* (Z. Krystall. **23**. 330—32. [April 1894.] New-Haven. Sheffield Scientific School. Lab. f. Min. u. Petrograph. — C. **94**. II. 767.) HAZARD.

G. Flink, *Beschreibung eines neuen Mineralfundes aus Grönland. (Mit einer Tafel.)* Der Fundort der Mineralien war nicht genau zu ermitteln, es kamen zur Beschreibung: 1. *Neptunit.* Dieses Mineral ist in gut ausgebildeten, monoklinen Krystallen, die 4 cm Gröfse erreichen und oft stockartig zusammengewachsen sind, auf Ägirin aufgewachsen. Es hat 1,316 39 : 1 : 0,8075, ac = 64° 22′ und wies auf (100), (010), (001), (110), ($\bar{3}01$), ($\bar{2}01$), (111), (221), ($\bar{5}12$), ($\bar{1}11$), von denen (110), (001), ($\bar{5}12$) immer vorherrschen u. einen oktaedrischen Habitus hervorrufen. Als Zwillingsfläche fungiert die Basis, Zwillingsaxe ist die Normale zur Basis, um welche ein Individuum um 180° verdreht ist. Das Mineral hat D. 3,234, Härte 5—6, Spaltbarkeit parallel dem Grundprisma (110). Die Analysen I. und II. führen auf die Formel $TiO_3(^3/_8Fe + {}^1/_8M).Si_4O_9(^3/_4Na_2 + {}^1/_4K_2)$, hieraus würde sich die prozentuarische Zus. III. ergeben, und ein Metatitanat in Verb. mit einem Oktosilikat vorliegen. Man kann aber auch an ein Titanat aus der Kiesels. $Si_5O_{12}H_4$ gebildet denken u. kommt dann zu der Formel $(4Si + Ti)O_{12}(^3/_8Fe + {}^1/_8M)(^3/_4Na_2 + {}^1/_4K_2)$. — 2. *Epididymit.* Die Analyse IV. führt auf die für den norwegischen Eudidymit geltende Formel Si_3O_8BeNaH. D. 2,548. Härte 6. Krystalle monoklin mit 1,7367:1:0,9274 u. (100), (010), (001), (110), (310), (210), (201), (403), (401), (101), (304), (203), (221). Gewöhnlich sind die Individuen nach der Queraxe langgezogen, auch sind die Flächen dieser Zone wie die breite Basisfläche häufig stark gestreift. Sind die Flächen (100) und (110) etwa im Gleichgewicht, so entstehen fast regelmäfsig hexagonale Tafeln, die aufeinander gelegt und um die Vertikalaxe um 60° gegen einander verdreht, Zwillinge bilden. Das Axenverhältnis wurde gefunden zu 1,7274 : 1 : 1,0680. — 3. *Katapleït.* Die Krystalle sind nach der Basis tafelförmig entwickelt u. im übrigen nur vom hexagonalen Prisma und einer undeutlichen Pyramide begrenzt. D. 2,743, Härte 5, Zus. V. — 4. *Ägirin* tritt in drei Typen auf: 1. herrschen in der Vertikalzone die Flächen des Grundprismas vor, u. die Begrenzung erfolgt durch (100), (010), (110), (310), (510), ($\bar{1}11$), ($\bar{1}01$), (461), (571), (111); 2. besitzen wenige Krystalle eine einseitig pyramidal zugespitzte Form und sind überhaupt gebildet von (110), (100), (310), (661), (111); 3. waren einige Krystalle in der Richtung des Querpinakoids (100) etwas abgeplattet, während die Endbegrenzung durch spitz pyramidale Flächen erfolgte, die, rauh und uneben, nicht sicher bestimmbar blieben. — 5. *Arfvedsonit* fand sich gewöhnlich in grofsblätterigen Massen, an einzelnen Krystallen zeigten sich: (010), (110), (100), (001), ($\bar{1}11$), (021), das Axenverhältnis wurde berechnet zu 0,547 11 : 1 : 0,289 63, und für ac ergaben sich 75° 52,5′. — 6. *Orthoklas* durchsetzt als grofsblätterige, blafsgraue M. bisweilen die Ägirinkrystalle und hat D. 2,574, als jüngere Generation mit D. 2,469 kommt er mit dem Neptunit in kleinen, schneeweifsen Krystallen begrenzt von (010), (001), ($\bar{1}01$), ($\bar{2}01$), ($\bar{1}11$), ($\bar{1}12$) vor. — 7. *Albit* in

kleinen, wasserhellen, nach dem Längspinakoid tafelartig ausgebildeten und verzwillingten, von (010), (130), (150), (110), (1$\bar{1}$0), (1$\bar{3}$0), ($\bar{1}$11), ($\bar{1}\bar{1}$1), (001), (0$\bar{2}$1) begrenzten Krystallen mit D. 2,624 sitzt meist an gröfseren Orthoklasindividuen. — 8. *Eudialyt* fand sich als einzelner dunkelbrauner, rhomboedrischer oder dicktafelförmiger Krystall, welcher folgende Formen aufwies: (0001), (10$\bar{1}$1), (01$\bar{1}$2), (01$\bar{1}$5), (02$\bar{2}$1), (11$\bar{2}$0), (10$\bar{1}$0). — 9. *Zirkon* war spärlich, begrenzt von (110), (111), (331), (311), vorhanden. — 10. *Epidot* bildet körnige bis dichte, gelblichgrüne Massen mit kleinen Hohlräumen, in welche winzige Epidotkryställchen hineinragen. — 11. *Zinnwaldit*, 12. *Mikrolith*, 13. *Parisit*, 14. *Elpidit* schliefsen die schönen Mineraliensuite ab.

	SiO_2	TiO_2	BeO	ZrO_2	FeO	MnO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
I.	51,53	18,13	—	—	10,91	4,97	0,49	—	4,88	9,26	—	100,17
II.	51,93	17,45	—	—	10,23	5,32	—	0,71	5,71	9,36	—	100,98
III.	51,75	17,68	—	—	10,35	5,10	—	—	5,09	10,03	—	—
IV.	73,74	—	10,56	—	—	—	—	—	—	12,88	3,73	100,91
V.	44,08	—	—	31,83	—	—	—	0,17	—	14,80	(9,12)	100

(Z. Krystall. **23**. 344—67. [Stockholm. Min. Inst. d. Hochsch.].) HAZARD.

Giuseppe de Lorenzo, *Lava pahoehoe, welche am 24. Mai 1895 aus dem obersten Vesuvgipfel ausgeflossen ist.* Aus den Unterss. dieser Lava schliefst Vf., dafs die Pahoehoelaven stets eine blasige Struktur haben. Die Pahoehoe vom Vesuv sind gewöhnlich reich an Leucitkrystallen u. arm an Augiten. Vor der Pahoehoeeruption beim Vesuv kommt gewöhnlich eine längere Periode von Stromboli-Aktivität. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma **4**. II. 10—19. 7/7.) FROMM.

Analytische Chemie.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes *in geronnener Milch.* Gegen die von M. WEIBULL (**94**. I. 116) vorgeschlagene Methode erhob J. OKULITSCH (**94**. I. 645) den Einwand, dafs dieselbe um ungefähr 0,0018 zu niedrige Zahlen gäbe Eine neuerdings angestellte Prüfung widerlegte diesen Einwand. Es wurden nach scharfem Durchschütteln der geronnenen Milch bei 15° C. etwa 85 ccm in ein 100 ccm fassendes Eudiometerrohr gegossen, 10 ccm NH_3 von 15° (D. 0,9564) hinzugefügt u. gemischt, die Luftblasen durch kurze Stöfse u. etwaiger Schaum durch einen Tropfen Ä. entfernt; das Rohr in einen mit W. von 15° gefüllten Cylinder gehängt, nach $^1/_2$ Stunde Vol. abgelesen und mit der MOHR'schen Wage in dem Gemisch bei 15° D. bestimmt. Dasselbe differierte mit dem in der süfsen Milch mit gleicher Wage bestimmten D. in 10 Verss. im Mittel um nur —0,00014. Nach mehr als 6-tägigem Stehen der Milch ist die Methode nicht mehr anwendbar. (Chem.-Ztg. **19**. 1468. 14/8. Hildesheim, landw. Vers.-St.) HAEFCKE.

Edgar F. Smith und **Daniel L. Wallace**, *Elektrolytische Trennungen.* Es war früher von SMITH angegeben worden, dafs aus Lsgg. der Doppelcyanide folgende elektrolytische Trennungen vorgenommen werden können: Cd von Zn, As, W, Mo, Os, Ni und Co, Hg von Cu, Zn, Ni, Co, Pd, As, W, Mo, Pt und Os, Au von Pd, Pt, Cu, Co, Zn und Ni und Ag von Cu, Zn, Ni, Co, As, W, Mo, Pt u. Os. Diese Trennungsmethoden haben den Nachteil, dafs die Abscheidung der Metalle 12—14 Stunden erfordert. Neuere Verss. haben ergeben, dafs die Ausfällung von Quecksilber, Silber und Gold in 3—3$^1/_2$ Stdn. beendet wird, wenn man die Lsg. auf 65 bis 70° erwärmt. Kadmium läfst sich unter diesen Bedingungen nicht elektrolytisch abscheiden, vielmehr lassen sich Hg, Ag und Au quantitativ von Cd trennen. Es wurden durch einen Strom von 0,02—0,08 Amp. auf 100 qcm Elektrodenoberfläche 0,1900 g Hg quantitativ von Cd, Zn, Ni und Co, 0,1080 g Au von Co, As, Zn, Cu

und Ni, 0,1465 g Ag von Cu, Co, Ni, Zn und Cd getrennt. In jedem Falle waren 2 g Cyankalium angewandt worden. (J. Amer. Chem. Soc. **17**. 612—15. Univ. of Pennsylvania.) BODLÄNDER.

Edgar F. Smith und **Harry B. Harris**, *Die elektrolytische Bestimmung des Rutheniums.* Ruthenium läfst sich vollständig aus einer Lsg. des Rutheniumkaliumchlorids durch einen Strom von 0,01—0,05 Amp. auf 100 qcm Elektrodenoberfläche niederschlagen, aber der Nd. ist schwarz, nicht glänzend und wird leicht schwammig. Ein glänzender, fest anhängender Nd. wird aus einer Lsg. des Chlorids erhalten, die mit Dinatriumphosphat und Phosphors. versetzt war; auch hier ist die Abscheidung vollständig. Aus derselben noch mit Iridiumchlorid versetzten Lsg. liefs sich durch einen Strom von 0,01 Amp. auf den Quadratzentimeter Elektrodenoberfläche Ruthenium frei von Iridium abscheiden. (J. Amer. Chem. Soc. **17**. 652—54. August. Univ. of Pennsylvania.) BODLÄNDER.

Adolf Jolles, *Über die Bestimmung des Kalkes im Wasser.* Das bekannte titrimetrische Verf. von HEMPEL (FRESENIUS, quantitative Analyse I. 238) wird aufs wärmste empfohlen. (Forschungsberichte über Lebensm. u. ihre Bez. zur Hyg. etc. **2**. 234—35. Wien.) HEFELMANN.

Thomas Moore, *Die mafsanalytische Bestimmung des Nickels.* Der Vf. hat (**89**. I. 649; II. 195) eine Methode zur Bestimmung des Nickels auf mafsanalytischem Wege angegeben, die darauf beruht, dafs eine ammoniakal. Nickellsg. durch Cyankalium sofort in das Doppelcyanid übergeführt wird, und dafs erst ein Überschufs von Cyankalium mit Cupriferrocyanid, welches als Indikator zugesetzt wird, reagiert. An Stelle dieses Indikators, dessen Gebrauch einige Unzuträglichkeiten hat, schlägt der Vf. jetzt Jodsilber vor, welches durch Cyankalium erst in Lsg. gebracht wird, wenn alles Nickel in Doppelcyanid verwandelt ist. Man kann die Cyankaliumlsg. direkt auf Nickel einstellen oder auf Silber, da Nebenrkk., die das Verf. nur zu einem empirischen machen würden, nicht auftreten. Man versetzt die 2,2—2,5%ige Lsg. des Cyanids, die mit etwas NH_3 schwach alk. gemacht wird, mit einigen Tropfen 10%ig. Jodkaliumlsg. und läfst eine etwa 0,3%ige Silberlsg. bekannten Gehaltes so lange zufliefsen, bis eine schwache bleibende Trübung entsteht, die durch einen Tropfen Cyankaliumlsg. verschwindet. Es ist 1 g Ag äquivalent 0,271 96 g Nickel. Zur Titrierung des Nickels versetzt man die freie Säure oder Chlorammonium enthaltende Lsg. von etwa 0,1 g Nickel mit so viel NH_3, dafs die Rk. der Fl. schwach, aber deutlich alk. ist. Man fügt etwas Jodkaliumlsg. zu u. verd. auf 150—200 ccm. Einige Tropfen der Silberlsg. werden jetzt zugesetzt und darauf so lange Cyankaliumlsg. unter häufigem Umrühren, bis der Nd. von Jodsilber völlig verschwindet; der Überschufs des Cyankaliums wird durch tropfenweisen Zusatz der Silberlsg. bis zum Auftreten einer bleibenden Trübung zurückgemessen. Von der verbrauchten Cyankaliumlsg. wird die der verbrauchten Silberlsg. äquivalente Menge in Abzug gebracht. Die Cyankaliumlsg. mufs immer nach einigen Tagen neu gestellt werden. — Um nur mit einer Bürette arbeiten zu brauchen, l. man 20—25 g Cyankalium in einem Liter W. und giebt 0,25 g Silbernitrat hinzu; mit dieser Lösung titriert man eine ammoniakal. Lsg. von Nickel, die Jodkalium enthält, bis der anfänglich entstehende und immer stärker werdende Nd. von Jodsilber verschwindet; dieser Endpunkt der Rk. ist sehr scharf. — Kleine Mengen von Kobalt stören nicht und werden mit als Nickel bestimmt. In Ggw. von Mangan und Kupfer ist der Prozefs unbrauchbar; Zink übt nur dann keinen Einfluſs aus, wenn es in alk. Lsg. des Pyrophosphats zugegen ist. Eisenoxyd, Thonerde und Magnesia können durch Weins. oder Citronens. in der ammoniakal. Fl. in Lsg. erhalten werden und stören dann nicht. Die Temperatur der Lsg. soll nicht höher sein, als 20°, weil sonst die Resultate unregelmäfsig schwanken. Das Cyankalium mufs von Schwefelverbb. frei sein und event. durch

Schütteln der Lsg. mit Bleioxyd oder Wismutoxyd gereinigt werden. Ein grofser Überschufs von freiem NH_3 stört die Rk. (Chem. News **72**. 92—93. 23/8. Numea. Neu-Caledonien.) BODLÄNDER.

K. Farnsteiner, *Die Wägung des bei der gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung gefällten Kupfers als Kupferoxyd.* Anstatt das nach dem ALLIHN'schen Verf. erhaltene Cu_2O durch H zu reduzieren, schlägt Vf. vor, Cu_2O im Röhrchen unter schwachem Luftdurchsaugen über der Bunsenflamme zu erhitzen und in CuO überzuführen. Das ALLIHN'sche Röhrchen wird mit dem Schlauch der Saugpumpe verbunden, nachdem der Nd. mit sd. W., A. und Ä. ausgewaschen worden ist. Man erhitzt zuerst die Asbestschicht und darauf die Cu_2O-Schicht mit voller Flamme. Es tritt plötzlich ein lebhaftes und anhaltendes Aufglühen ein. Nach Ende desselben mufs noch so lange weiter erhitzt werden, bis Asbestfüllung u. CuO eben zu glühen beginnen. Die ganze Operation dauert 3—4 Minuten. Berechnet man die dem gefundenen u. berechneten Cu entsprechenden Werte für Invertzucker, so liegen letztere in maximo um 0,6 mg, im Durchschnitt um 0,18 mg niedriger als die ersteren, d. h. es werden höchstens 0,39%, im Durchschnitt 0,10% Invertzucker zu wenig gefunden. Bei Zuckergehalten bis zu 25% fällt der Fehler in die 2. Dezimale. Die zeitraubende Reduktion durch H kann somit fortfallen. Das Gewicht der Glaswolle wird nicht verändert. (Forsch.-Ber. über Lebensm. und ihre Bez. zur Hyg. etc. **2**. 235—39. Hamburg. Chem. Staatslaboratorium.) HEFELMANN.

Eduard Polenske, *Ein Beitrag zur Kenntnis des Butterfettes und ein darauf gegründetes Verfahren zum Nachweis von Verfälschungen der Butter mit minderwertigen Fetten.* Vf. hält den Ersatz des A. durch Glycerin (**92**. I. 831; II. 635) bei der Verseifung der Butter zur Feststellung der REICHERT-MEISSL'schen Zahl für vorteilhaft, nur ist dabei zu beachten, dafs zu dem Butterfette zuerst Glycerin u. dann Natronlauge hinzuzufügen u. während der Verseifung der Kolben bis zur völligen Verdampfung des W. zu bewegen ist. Die Zerlegung der Seife u. Dest. der flüchtigen SS. geht glatt von statten; letztere mit Wasserdampf auszuführen, wird nicht für vorteilhaft erachtet. Vf. hat, gestützt auf die Erfahrung, dafs der flüssige Teil des Butterfettes reicher an flüchtigen Fettss. ist, als der feste, eine Trennung des Butterfettes (25 g) durch absol. A. (125 ccm) herbeigeführt. Er erwärmte das Gemenge auf 50°, kühlte die Lsg. bei 18° ab, filtrierte das Gelöste vom festgebliebenen Anteil und untersuchte beide mittels des Glycerinverfahrens auf ihren Gehalt an flüchtigen Fettss. Aus den Unterss. von 50 Sommer- u. Winterbuttern ergb sich Folgendes:

	Sommerbutter		Winterbutter	
		Mittel		Mittel
Löslichkeit in A. bei 18°. . . .	26,8—38,8%	34,05%	27,32—38,0%	34,41%
REICHERT-MEISSL'sche Zahl:				
a. beim Butterfett	24,8—30,5 „	28,46 „	26,3 —32,8 „	29,63 „
b. des festen Anteils	20,4—25,0 „	22,92 „	21,4 —26,4 „	23,97 „
c. des flüssigen Anteils	37,6—40,7 „	39,00 „	37,8 —43,5 „	40,46 „
Trübungstemperatur (Valentaprobe):				
a. Butterfett	42,0—51,5°	45,3°	38,0 —51,0°	42,9°
b. fester Anteil	51,8—63,0°	55,2°	47,0 —64,0°	52,4°
c. flüssiger Anteil	52,3—54,6°	53,3°	17,0 —25,0°	12,4°
Refraktometerzahl bei 25° C. Skalenteile:				
a. Butterfett	52,3—54,6%	53,3%	50,6 —53,8%	51,4%
b. fester Anteil	53,0—55,1 „	—	51,2 —54,0 „	—
c. flüssiger Anteil	51,6—53,3 „	—	49,7 —52,7 „	—

1. Durch die alkoh. Trennungsmethode der Butterfette werden in den beiden Anteilen die Grenzen der MEISSL'schen Zahlen näher aneinander gerückt. Während die Grenzzahlen bei den Butterfetten selbst um 8 ccm auseinander lagen, verringerte sich dieser Abstand bei den festen Anteilen auf 6 ccm, bei den flüssigen auf 5,9 ccm. — 2. Mit einer sehr niedrigen REICHERT-MEISSL'schen Zahl des Butterfettes ist eine geringere Löslichkeit desselben in A. verbunden, wogegen eine geringere Löslichkeit nicht immer Hand in Hand geht mit einer niedrigen REICHERT-MEISSL'schen Zahl des flüssigen Anteiles.

Verss. nach der nämlichen Richtung wurden mit Butterfett und einem Zusatz von 20%, bezw. 10% eines minderwertigen Fettes (Margarine, Schweineschmalz, Palmkernöl und Kokosfett) angestellt; dieselben zeigten, daſs in dem fl. Anteile des Butterfettes eine für die Beurteilung wertvollere Untersuchungssubstanz vorliegt, als in dem Butterfette selbst. Denn während die hierzu verwendeten Butterfette selbst eine REICHERT-MEISSL'sche Zahl von 32,3, 28 und 29,8 und ihre flüssigen Anteile 42,4, 38,2 und 39,3 besaſsen, gaben ihre Gemische mit 20% fremden Fetten in den festen Anteilen Zahlen zwischen 18,9—21,3, in den flüssigen 32,6—37 und mit 10% Beimischung in letzteren 32,9—35,5. Im Mittel aller Versuche wurde für die flüssigen Fettes. der 20 und 10%ig. Mischungen 31,7—37,2 REICHERT-MEISSL'sche Zahl gefunden. Vf. glaubt, daſs durch die alkoh. Trennungsmethode ein Weg geschaffen sei, 20% minderwertige Fette im Butterfett auch dann nachzuweisen, wenn Butter mit der hohen REICHERT-MEISSL-Zahl 32,3 damit verfälscht worden wäre. Gerade das Palmkernöl und Kokosfett, die viel löslicher als Butterfett in A. sind, lassen sich als Beimengung leicht erkennen, da sie die MEISSL'sche Zahl der flüssigen Anteile bedeutend herabdrücken.

Bei der *Essigsäureprobe von Valenta* (94. II. 457), die anderen Vorprüfungen an Wert nicht nachsteht, tritt die Trübung sehr deutlich und bei demselben Fette stets bei gleicher Temperatur ein. Vf. führt dieselbe so aus, daſs er nicht zu dickwandige, kurze Reagenscylinder mit 1 g Butterfett u. 5 ccm Essigs. (100%ig.) beschickt u. sie mit einem durchbohrten Stopfen schlieſst, dessen Durchbohrung ein Glasröhrchen trägt, an welchem das in sd. W. etwa 1 Min. lang eingetauchte Cylinderchen festgehalten wird, nach dem Auflösen des Fettes wird während des Erkaltens die Trübungstemperatur notiert. Vor dem Eintreten der Trübung soll man die Cylinder bei Butter auf 60—70°, bei Margarine auf 80—100° erwärmen. Die Trübungstemperaturen der untersuchten Proben lagen zwischen 38—51,5° C., die geringsten Schwankungen von 17—25,5° traten wieder in den flüssigen Anteilen des Fettes ein. Kokos- u. Palmkernfett besitzen niedrigere, Margarine höhere Trübungstemperaturen, deshalb entziehen sich grobe Verfälschungen der Butter mit einem Gemisch dieser drei Fette der Entdeckung durch dieses Verf. Die Essigs. wurde auch durch A. ersetzt, wobei 1—2° höhere Trübungstemperaturen, als beim Essigsäureverf. erhalten wurden. Der A. hat den Vorzug, daſs seine Stärke durch D. ermittelt werden kann, aber den Nachteil, daſs bei Gemengen von Butter mit Margarine die Trübungstemperatur nicht so hoch steigt, als beim Gebrauche der Essigs. Bei einem 20%ig. Margarinezusatz zur Butter übersteigt beim Essigsäureverf. die Trübungstemperatur etwa um 8—10° diejenige des ursprünglichen Butterfettes; bei der Probe mit A. beträgt dieser Unterschied etwa 5°. Auſserdem ist zu beachten, daſs der niedrigere K. von A. den Gebrauch desselben nur dann zuläſst, wenn die Trübungstemperatur den K. des A. nicht erreicht; bei einer mit 40% Margarine verfälschten Butter würde der Gebrauch des A. noch stattfinden können. — Mit einer hohen Trübungstemperatur in Essigs. ist gewöhnlich eine niedrige MEISSL-Zahl des Butterfettes, sowie eine geringere Löslichkeit desselben in A. verbunden.

Die ehaltenen *Refraktometerzahlen* (mit dem App. von ZEISS-WOLLNY) passen in den Rahmen der für Naturbutter angegebenen Grenzen (49,5—54,0) hinein, während von

der Sommerbutter die höchste Grenzzahl oft nahezu erreicht u. dreimal überschr… wurde. Fast alle Butterfette mit hoher Refraktometerzahl besafsen blau oder vi… gefärbte Grenzlinien. Die Gemische, die Vf. sich herstellte, aus Naturbutter … 20% Margarine bestehend, würden durch das Refraktometer nur als verdächtig … gesehen werden, und die Zusätze von Kokosfett u. Palmkernöl zeigten wieder, … sehr grobe Verfälschungen der Butter durch dieses Instrument sich der Entdeck… entziehen können. Die Refraktometerzahl des vorliegenden Kokosfettes war 43,1, … des Palmkernöles 45 bei 25° C. (Arbb. Kais. Ges.-A. **11**. 523—34.) Proskauer.

Zum Nachweis *von Ricinusöl im Perubalsam.* Reiner Perubalsam bildet b… Eintröpfeln in W. runde Tropfen, mit Ricinusöl versetzter Balsam dagegen ein… mit der Spitze nach oben. Ein an der Spitze sitzendes Bläschen (das Ricinusöl) l… sich ab und schwimmt nach einigen Stunden auf der Fl. Warmes W. beschle… die Abtrennung. (Bulletin scient. et com.; Pharm. Centr.-H. **36**. 495. 29/8.) Hes…

D. Holde, *Zum qualitativen Nachweis unverseifbarer Öle in fetten Ölen.* … Gemeinschaft mit Ruhemann prüfte Vf. an Leinöl und Thran, die mit Mineral… Harzölen u. Braunkohlenteerölen versetzt wurden, die Grenze des qualitativen N… weises dieser Zusätze durch Kochen von 3—4 Tropfen des Gemenges mit 5 ccm alk… KOH-Lsg. (ein erbsengrofses Stück KOH auf 5 ccm A.) während einer Minute … Reagensrohr und allmählichen Zusatz von W. (½—15 ccm) zu der Seifenlsg., … eine bleibende oder bei gröfserem Wasserzusatz wieder verschwindende Trübung … genannten Beimischungen anzeigt. Bei sorgfältiger Beobachtung liefs sich bei Mine… ölen noch 1%, bei Harzölen 12%, bei Braunkohlenteerölen 3% erkennen (v… Holde, **89**. II. 522; Amsel, **95**. II. 624). (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **13**. 170—… Schmitz-Dumont.

Hobein, *Beitrag zur Kenntnis des chinesischen Talges.* Der chinesische T… wird aus den Früchten von Sapium sebiferum Poxb. (Stillingia sebifera Juss., Cr… sebiferum L.), einer in China heimischen Euphorbiacee gewonnen. Derselbe ist … der mittleren Fruchtschale, einem lockeren Schwammparenchym, eingelagert; … Endosperm der Samen finden sich reichliche Mengen fetten Öles. Die Früchte li… 21,27% festen Talg aus der Fruchtschale und 12,27% Öl aus den Samen. — … Talg ist weifs mit einem Stich ins Grünliche, hart, schwach sauer reagierend, … h. absol. A., l. in k. A., ll. in Bzn., Bzl., Chlf. und CS_2.

	F. Grade	E. Grade	D.	Säure…
Talg, aus Früchten extrahiert	39—42	32	0,9052	23,2
Talg, Handelsware	43—45	35	0,9242	15,3
Talgfettsäuren, aus Früchten extrahiert .	49	40	0,8639	—
Talgfettsäuren, aus Handelsware . . .	51	41	0,9122	—

	Meissl'sche Zahl	Verseifungs-zahl	Jodzahl
Talg, aus Früchten extrahiert	0,6	203,2	28,5
Talg, Handelsware	0,6	203,6	35,5
Talgfettsäuren, aus Früchten extrahiert .	—	206,4	29,6
Talgfettsäuren, aus Handelsware . . .	—	207,9	38,1

Das Öl macht 15,6% des Samens aus, ist von gelbbrauner Farbe u. trocknet … In 6 Tagen addiert es 4,64% O, in 12 Tagen 6,74%, in 20 Tagen 7,29%, in 26 Tag…

7,29% O. D. 0,9458; Verseifungszahl 203,8; Jodzahl 145,6. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **2**. 232—33. München.) HEFELMANN.

H. Tiemann, *Die Untersuchungsmethoden der Milch und deren Produkte mit besonderer Berücksichtigung der Milchkontrolle.* Alle wichtigeren Fettbestimmungsmethoden werden kritisch besprochen. Vf. kommt zu dem Schlusse, daſs von allen gewichtsanalytischen Methoden das ADAMS'sche Verf. u. von allen Schnellbestimmungsverfahren das Acidbutyrometerverf. von GERBER und das WOLLNY'sche Milchfettrefraktometerverf. die erste Stelle einzunehmen verdienen. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **2**. 237—47. Kiel. Milchwirtschaftl. Vers.-Stat.) HEFELM.

Ferdinand Jean, *Analyse des Schweineschmalzes und ähnlicher Fette. Untersuchung von Pflanzenölen.* Die zur Verfälschung des Schweineschmalzes verwendeten Stoffe können hinsichtlich ihres Einflusses auf die chemischen und physikalischen Charakteristika des Schweinefettes in zwei Gruppen geteilt werden: 1. die Pflanzenöle, Baumwollensaatöl, Sesamöl, Erdnuſsöl, welche das D., die Jodzahl erhöhen, F., Titer der Fettss. und die KÖTTSTORFER'sche Zahl erniedrigen und die optische Ablenkung vermindern; 2. die tierischen Fette, wie Rinder- und Hammeltalg, welche D. wenig verändern, aber die Jodzahl erniedrigen, F., Titer der Fettss. die KÖTTSTORFER'sche Zahl und die optische Ablenkung erhöhen. Beide Arten können also in einem Gemisch ihre Eigenschaften neutralisieren. Vf. untersuchte eine Reihe reiner und vermischter Schweineschmalzsorten. Die flüssigen Fettss. wurden isoliert u. die Bestimmungen gröſstenteils mit diesen ausgeführt.

Sorten	Oleorefraktometergrade		Jodzahl nach Halphen. fl. Fettsäuren	KOH nötig zur Sättigung von 1 g fl. Fettsäuren mg
	Ursprüngl. Körper	Flüssige Fettsäuren		
Typisches Schweineschmalz	—12	—30	91	190
Reines Schweineschmalz .	—12,5	—30	—	191,2
Dampffett	—13	—30	—	191
Rindertalg	—17	—40	—	—
Preſstalg	—34	—40	75	—
Baumwollensaatölmargarine	+25	+20	—	—
Baumwollensaatöl	„	+10	129	186,6
Sesamöl	„	—18	—	170,5
Erdnuſsöl	„	—15	—	175,6
Schweineschmalz + 20% Erdnuſsöl	— 8	—23	—	186
Schweineschmalz + 20% Sesamöl	„	—20	—	180
Schweineschmalz + 20% Baumwollensaatöl . .	— 6	—	—	—
Schweineschmalz + 50% Talg	„	—33	—	200
Schweineschmalz 40, Talg 40, Baumwollensaatöl 20	„	—24	—	189,4
Dampffett 60, Talg 15, Erdnuſsöl 25	— 8	—24	—	—
Schweineschmalz 60, Hammeltalg 25, Erdnuſsöl 15	—13	—22	—	—

(Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 780—84. 5/8.) HAEFCKE.

W. Herbig, *Beiträge zur Untersuchung des Wollfettes.* (Schluſs.) II. Best. der Gesamtmenge an freien und an gebundenen Alkoholen. Bei der Druck-

verseifung entstehen nur Kalisalze sämtlicher vorhandenen Fettsa. u. freie Alk die gewichtsanalytisch zu bestimmen sind. Ca. 2 g Wollfett werden in einem Vf. für diesen Zweck vorgeschlagenen Kupfercylinder mit 25 ccm doppelt norm. wasserheller alkoh. Lauge unter öfterem sorgfältigen Umschwenken 3 Stunden 105° C. verseift. Die Masse wird alsdann auf dem Wasserbade geschmolzen, mit und Ä. quantitativ in ein Becherglas von 400 ccm Inhalt gebracht und nach Z von hinreichend A. mit $^1/_2$N.-Salzs. heifs titriert. A. wird verjagt und die Kal wie in I. gefällt und extrahiert. Zu bemerken ist, dafs geringe Mengen fett Kupfersalze entstehen, da Cu von alkoh. Lauge bei Ggw. von Wollfett angegr wird. Diese sind in Aceton l., gehen also mit in den Extrakt und müssen berü sichtigt werden.

III. Beziehungen zwischen Verseifungszahlen und direkt durch Wägung gefundener verseifbarer Substanz. Nach der Verseifung i Rückflufskühler besteht der unverseifbare Bestandteil aus Cholesterin, $C_{26}H_{43}$ Cerylalkohol, $C_{27}H_{55}OH$. Cerotinsäurecholesterin- und Cerylester, $C_{26}H_{53}COOC_{26}$ und $C_{26}H_{53}COOC_{27}H_{55}$, vielleicht auch Palmitin-, Stearin- und Ölsäureester d Alkohole. Nach der Verseifung unter Druck besteht das Unverseifbare nur $C_{26}H_{53}OH$ und $C_{27}H_{55}OH$. Die Molekulargewichte derselben sind 372 und Cholesterin überwiegt jedenfalls, so dafs als das mutmafsliche Molekulargewicht Körpers, der bei der Verseifung unter Druck gewonnen wurde durch Extrak 380 anzunehmen ist. Nimmt man an, dafs die ganze Masse der schwer verseifb Äther aus Cerotinsäurecholesterinäther bestände, so besteht bei gewöhnlicher seifung das Unverseifbare aus:

$$\underset{764}{x(C_{26}H_{53}COOC_{26}H_{43})} + \underset{372}{y(C_{26}H_{43}OH)} + \underset{394.}{z(C_{27}H_{55}OH)} \quad (1.)$$

Nach der Druckverseifung aber aus:

$$\underset{372}{x(C_{26}H_{43}OH)} + \underset{372}{y(C_{26}H_{43}OH)} + \underset{394.}{z(C_{27}H_{55}OH)} \quad (2.)$$

Summe (1.) ist gleich dem Gewicht an Unverseifbarem nach Bestimmung I. gefunden. Summe (2.) ist gleich dem Gewicht der unter II. gefundenen Ext zu setzen. (1.)-(2.) unter Einsetzung der Molekulargewichte ergiebt einen Atom plex $C_{26}H_{53}.CO$, vom Molekulargewicht 392, der sich mit 1 Mol. KOH = 56 cerotinsaurem Kali verbinden könnte, eine Annahme, die chemisch nicht deut ist. Die Differenz der Gewichte an unverseifbarer Substanz nach beiden Verseif arten würde das Gewicht des Körpers darstellen. Aufserdem läfst sich dasselbe den zur Verseifung verbrauchten Kalimengen berechnen. In den angeführten spielen differieren diese Zahlen innerhalb der Grenzen von 0,83%.

IV. Untersuchungen über die Zusammensetzung des Wollfett 2 g Fett werden abgewogen, in A. gel., mit $^1/_2$-N.-alkoh. Kali die Säurezahl fe stellt; Ä. wird vollständig vertrieben, die gebildeten fettsauren Kalisalze in Kalk verwandelt und mit Aceton extrahiert. Extrakt wird bestimmt, er enthält: le verseifbare Fettsäureäther, schwer verseifbare Äther- u. Alkohole = Extrakt I. zwei weiteren Proben von 1—2,5 g wird die Verseifungszahl am Rückflufskühler unter Druck, alsdann nach Darst. der Kalksalze durch Extraktion mit Aceton wichtsanalytisch das Unverseifbare bestimmt. Das giebt Extrakt II = Alkohol schwer verseifbare Fettsäureäther, und Extrakt III = nur Alkohole. Die Diffe zwischen Extrakt I und der zu dieser Bestimmung abgewogenen Menge Fett g das absolute Gewicht der freien Fettsa. Die Differenz zwischen Bestimmung u. II giebt einmal die Menge KOH an, welche zur Verseifung der leicht zerlegb ÄÄ. verbraucht ist, dann aber auch die absolute Menge jenes hypothetischen Ä

komplexes, der zur Bildung von fettsaurem Kali eben jene Menge an KOH gebraucht hat. Zur Bestimmung des Molekulargewichtes der Fettss., die mit Alkoholen zu leicht zerlegbaren Äthern verbunden sind, und jener, welche zu schwer verseifbaren Körpern vereinigt sind, verseift man 20 g Fett am Rückflußkühler, stellt die Kalksalze dar und extrahiert. Extrakt wird unter Druck verseift, aus dem Verseifungsprod. die Kalisalze gefällt u. diese extrahiert. Es resultieren so zwei Gruppen fettsaurer Kalisalze: a. die der leicht verseifbaren, b. die der schwer verseifbaren Äther. Aus ihnen werden durch Kochen mit konz. HCl u. H_2O am Rückflußkühler die Fettss. gewonnen, in Ä. gel., mit H_2O gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet, Ä. verdunstet und die Menge der SS. gewogen. In a. und b. wird durch Titration mit $^1/_2$-N.-alkoh. Lauge das Molekulargewicht bestimmt. Nimmt man Cholesterin als Hauptmasse der vorhandenen Alkohole an, so kann man aus diesen Daten berechnen: das freie Cholesterin, die Menge der leicht verseifbaren und der schwer verseifbaren Äther. Die Unterss. wurden an zwei Beispielen durchgeführt.

V. Trennung der im Wollfett vorhandenen Fettsäuren: Zur Bestimmung der im Filtrat der Kalksalze gel. Fettss. werden die Filtrate auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand mit h. absol. A. vollkommen ausgezogen. Die Lsg. wird vom A. vollkommen befreit und mit verd. HCl zur Abscheidung der Fettss. am Rückflußkühler gekocht. Zur erkalteten M. giebt man reinen Ä., wäscht die Lsg. im Scheidetrichter mit wenig W., destilliert Ä. ab, trocknet die Fettss. mit H_2SO_4 und titriert mit $^1/_{20}$-N.-Lauge. Zur Trennung der einzelnen SS. wurden die aus den Fettss. dargestellten Äthylester in der Luftleere fraktioniert destilliert, die einzelnen Fraktionen verseift, die Fettss. abgeschieden und die physikalischen Konstanten im rohen u. gereinigten Zustande bestimmt. Die Esterifikation gelang durch 24-stündiges Erhitzen des Fettsäurealkoholgemisches unter Zusatz von wenig (berechnet) H_2SO_4 am Rückflußkühler, einfacher noch durch direkte Verwendung der extrahierten Kalksalze unter Zugabe von konz. H_2SO_4 und absolutem A. (Dingl. Pol. J. **297**. 160—64. [April]. Chemnitz. Labor. d. kgl. techn. Staatslehranstalt; Sep. v. Vf.) Haefcke.

Ed. Späth, *Über die Bestimmung von Acetylzahlen in Schweinefett, Baumwollsamenöl und Talg:*

	Acetylsurezahl	Acetylverseifungszahl	Acetylzahl	Jodzahl
Schweinefett	201,7	207,2	5,5	59,8
	203,1	207,6	4,55	58,7
Schweinefett, älteres	198,9	204,3	5,4	52,4
	199,2	205,2	6,0	52,0
Speisefett, käufliches	196,0	205,7	9,7	63,8
Rindstalg	197,5	201,9	4,4	43,3
	199,0	204,7	5,7	—
	196,9	201,8	4,0	—
Baumwollsamenöl, frisch	193,3	213,3	20,0	102,6
	196,2	217,0	20,8	—
Baumwollsamenöl, älteres	193	216	23	99,7
60 Schweinefett, Baumwollsamenöl und 20 Rindstalg	190,6	200,2	10,4	62,0
	192,1	204,3	12,2	—

Die Bestimmung der Acetylzahl hat hiernach für die Entdeckung von Baumwollsamenöl in Schweinefett keinen größeren Wert als die Jodzahl. (Forsch.-Ber. über Lebensm. und ihre Beziehungen zur Hyg. etc. **2**. 226—27. Erlangen. Königl. Untersuchungsanstalt.) Hefelmann.

Ed. Späth, *Über das Kaffeefett.* Nach TRETZEL ist das Kaffeefett ein Gemisch von Glycerinestern der Öls., Palmitins. und Stearins., dem freie Öls. beigemengt ist. Vf. hat aus verschiedenen Kaffeesorten in rohem u. gebranntem Zustande die Fette extrahiert und analysiert.

	Kaffeefett aus Rohkaffee			
	Gewöhnliche Sorte		Feine Sorte	
	I.	II.	I.	II.
Verseifungszahl	176,6	177,3	176,4	176,2
Jodzahl	85,3	85,3	86,8	85,9
REICHERT-MEISSL'sche Zahl	1,7	—	1,65	—
Burstyn'scher Säuregrad	8,0	—	8,14	—
Ölsäure berechnet	2,256	—	2,295	—
Refraktometerzahl 0,25° (ZEISS)	79	79	79,25	79
Brechungsindex	1,4777	1,4777	1,4778	1,4777

	Kaffeefett aus demselben Kaffee nach dem Brennen			
	Gewöhnliche Sorte		Feine Sorte	
	I.	II.	I.	II.
Verseifungszahl	179,3	179,4	178,5	178,3
Jodzahl	89,5	89,7	88,9	89,7
REICHERT-MEISSL'sche Zahl	1,98	—	1,76	—
Burstyn'scher Säuregrad	12,9	—	13,4	—
Ölsäure berechnet	3,63	—	3,77	—
Refraktometerzahl 0,25° (ZEISS)	76,5	77,0	77,5	77,5
Brechungsindex	1,4762	1,4765	1,4768	1,4768

Durch das Rösten wird eine Veränderung des Kaffeefettes kaum herbeigeführt. Zur Charakterisierung von öligen Glanzmitteln wäre die Verseifungs-, Jod- und Refraktometerzahl heranzuziehen. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **2**. 223—24. Erlangen. k. Untersuchungsanstalt.) HEFELMANN.

Die Untersuchung *der ätherischen Öle.* Der Artikel enthält eine Zusammenstellung der zur Prüfung von ätherischen Ölen vorgeschlagenen quantitativen und qualitativen Rkk. Von den ersteren bespricht der Vf. die Verseifungszahl (KREMEL, WILLIAMS), Säurezahl (KREMEL), Jodzahl (HÜBL), Methylzahl (S. ZEISEL), Carbonylzahl (BENEDIKT u. STRACHE) u. Terebenthenzahl (KLIMONT). (Von diesen Methoden ist in die Praxis der Unters. der äth. Öle wohl nur die Verseifungszahl aufgenommen worden. Dieselbe bildet gemeinsam mit der Säurezahl einen Maßstab für die in den Ölen enthaltenen SS. und Estern. D. Ref.) — Vf. giebt zum Schluß seines Artikels eine Tabelle an, in welcher die für diese Zahlen von den verschiedenen Forschern angegebenen Resultate mitgeteilt werden. Diese Resultate sind sehr verschieden. (Sie sind auch teilweise widersprechend. Es beweist das wieder die dem Praktiker längst bekannte Thatsache, daß viele, um nicht zu sagen die meisten, der früheren Unterss. von äther. Ölen mit verfälschten Prodd. angestellt sein müssen. Eine sorgfältige Wiederholung der chemischen Untersuchungsmethoden mit zweifellos echten Ölen wäre sehr wünschenswert. Dadurch allein kann das Vertrauen des praktischen Analytikers für diese Methoden erweckt werden. D. Ref.)

Von qualitativen Rkk. teilt Vf. die Prüfung der Öle auf W., A., Aldehyde, Terpentinöl, Harzöl, fettes Öl, Chlf. und fremde ätherische Öle mit. Diese sind dem

Werke von G. Bornemann: „Die flüchtigen Öle“ 1891 entnommen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **1895**. Nr. 22. 1—3. 5/8. Nr. 23. 1—3. 20/8.) Hesse.

Ed. Späth, *Zur gerichtlich-chemischen Praxis.* 1. *Quantitative Bestimmung von Jalapenharz in Arzneien.* Die zuckerhaltige Arznei wurde nach reichlichem Zusatz von W. in einer Soxhlet'schen Milchschüttelflasche mittels Zentrifuge ausgeschleudert. Alles Jalapeharz wurde ausgeschieden, sodann abfiltriert, mit W. ausgewaschen, mit A. gel., die Lsg. eingedampft und der Rückstand über H_2SO_4 getrocknet und gewogen. Pillen extrahiert man mit A., filtriert die alkohol. Lsg., setzt W. zu und schleudert wie oben. — 2. *Nachweis von Strychnin in Kadavern nach längerer Zeit.* Die bekannte Thatsache, daſs Strychnin längere Zeit der Fäulnis widersteht, wurde in mehreren Fällen, wo die Kadaver nach 2—6 Monaten exhumiert worden waren, bestätigt. Das Stas-Otto'sche Verf. bewährte sich auch bei den älteren Kadavern. (Forsch.-Ber. über Lebensm. und ihre Bez. zur Hyg. etc. **2**. 224—26. Erlangen. Kgl. Untersuchungsanstalt.) Hefelmann.

M. Dehnstedt u. **F. Voigtländer**, *Über die Zusammensetzung und Beurteilung der einzelnen Mahlprodukte des Weizens.* Zur zolltechnischen Beurteiiung der Mühlenfabrikate wurden bisher nur herangezogen die Methode des Polarisierens und der Aschenbestimmung. Weit besser scheint sich für gedachten Zweck eine direkte Stärkebestimmung auf kolorimetrischem Wege (vgl. **95**. II. 322) zu eignen. Aus einer Untersuchungareihe der Vff. geht nämlich hervor, daſs der Preis der für den menschlichen Genuſs bestimmten Mehle mit ihrem Gehalt an Stärke parallel läuft, während bei den Futterkleien der Gehalt an zuckerbildenden Kohlehydraten als wertbestimmender Faktor anzusehen ist. Es enthalten:

	Weizenkorn	Mehl I.	Mehl II.	Mehl III.
N-freie Extraktstoffe	62,30	67,63	69,08	64,82
Stärke	48,80	64,40	57,50	44,80
Preis pro 100 kg in Mark	—	*19*	*17*	*12,5*
Preis unter Zugrundelegung des Stärkegehaltes berechnet	—	*19*	*17,2*	*13,4*

	Hackrand	Futterrand	Feine Kleie	Grobe Kleie
N-freie Extraktstoffe	64,24	56,98	48,75	47,06
Stärke	47,12	18,90	19,60	14,70
Preis pro 100 kg in Mark	*14,5*	8	9	9
Preis unter Zugrundelegung des Stärkegehaltes berechnet	*14,1*	5,65	5,9	4,4

(Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **2**. 228—32. Hamburg. Chem. Staats-Lab.) Hetelmann.

Technische Chemie.

G. A. Goyder, *Bericht über Versuche über die Chemie des Cyanidprozesses und Notizen über dessen Ausführung.* (Schluſs von S. 579.) Neben Angaben rein technischen Interesses finden sich in dem Bericht vereinzelt Versuchsresultate von allgemeinerer Wichtigkeit. Cyanwasserstoff l. in Ggw. von Sauerstoff Gold, aber mit geringerer Geschwindigkeit als eine äquivalente 0,1%ige Cyankaliumlsg. — Das nach der Behandlung mit Cyankalium im Erze zurückbleibende Gold läſst sich durch

weitere Behandlung mit Cyankalium oder mit Brom nicht mehr extrahieren, wenn man nicht das Erz vorher zerkleinert. Es entzieht sich also das Gold nur deshalb der ersten Extraktion, weil es von undurchdringlicher Gangart umgeben ist. — Nicht nur einfache Cyanide, sondern auch Doppelcyanide haben in Ggw. von Luftsauerstoff eine lösende Wirkung auf Gold. Es finden bei der Einw. des Zinkdoppelcyanids die Rkk. statt:

$$K_2Zn(CN)_4 + Au_2 + O = 2KAu(CN)_2 + ZnO.$$
$$4K_2Zn(CN)_4 + 4Au + 3O_2 = Zn[Au(CN)_4]_2 + 2KAu(CN)_4 + 3K_2ZnO_2.$$

Die Auflösung des Goldes durch das Zinkdoppelsalz vollzieht sich mit $^1/_2$ der Geschwindigkeit der Wirkung der einfachen Alkalicyanide. Kaliumkupfercyanid wirkt ähnlich, aber langsamer als das Zinkdoppelsalz. Diese Wirksamkeit der komplexen Cyanide trägt wesentlich zum Erfolge des Cyanidverfahrens bei. Ob aufser den bei der Ausscheidung des Goldes aus den Lagg. gebildeten komplexen Cyaniden auch die bei der ersten Behandlung des Erzes mit einfachen Cyaniden entstehenden komplexen Verbb. Gold lösen, ist noch nicht sicher gestellt. (Chem. News **72**. 95 bis 96. 23/8.) BODLÄNDER.

F. Strohmer, *Die Zuckerverluste der Rüben während ihrer Aufbewahrung.* Vf. untersuchte zur Aufklärung der Zuckerverluste während der Aufbewahrung die Atmungsprozesse der Rübe an Einzelexemplaren, da bei Massenunterss. der eventuelle Einfluſs der Individualität die gewonnenen Durchschnittsresultate verwirrt. Er gelangte zu folgenden Resultaten: Mit einer gröſseren CO_2-Ausscheidung durch die Atmung ist immer eine gröſsere Zuckerzerstörung verbunden, und zwar ist die Menge des zerstörten Zuckers gröſser, als die aus der Atmungs-CO_2 berechnete. So verlor in 34 Tagen eine gesunde Rübe 4,9 g Zucker durch Atmung und 3,4 g durch andere Vorgänge, eine zweite Rübe 3,4 g, bezw. 2,4 g, eine dritte 7,6, bezw. 8,9 g; bei der letzten war der Zuckerverlust durch Trockenfäule gesteigert. Da die Atmungsgase aufser CO_2 keine C-haltigen Verbb. enthielten, so hat die Annahme, daſs der verschwundene Zucker in Stärke verwandelt wird, die gröſste Wahrscheinlichkeit für sich. Damit stimmt überein, daſs eine Rübe, bei welcher die intramolekulare Atmung im H-Strome beobachtet wurde, 3,3% Pentosen gegenüber 2,1% in anderen Rüben enthielt. Die Atmung hat demnach den Hauptzweck, die Wärmemenge zu liefern, welche zur Verwandlung des als Reservestoff dienenden Zuckers in die zum Aufbau der Pflanzenorgane erforderliche Stärke von nöten ist. Der gröſsere Atmungszuckerverlust fand sich im Einklang mit dieser Ansicht stets bei den Versa. in Verb. mit dem gröſseren anderweitigen Zuckerverbrauch. Da die Atmung als Funktion der Zelle in ihrer Energie durch individuelle Verschiedenheit sonst gleichartiger Organismen beeinfluſst wird, so ist der Ansicht von E. v. PROSKOWETZ jun., daſs hinsichtlich der Rüben bei der Aufbewahrung eine spezifische Veranlagung des Individuums besteht, beizustimmen. Die Atmungsintensität der Rübe ist wie die aller Pflanzen unter sonst gleichen Bedingungen in erster Linie abhängig von dem Gehalt an zirkulierendem Eiweiſs; da sich indessen Zirkulations- und Organeiweiſs noch nicht quantitativ trennen lassen, so ist der erwähnte Zusammenhang nicht immer experimentell nachweisbar. In der Versuchsreihe des Vfs. stieg die CO_2-Ausscheidung mit dem Eiweiſsgehalt. Nach früheren mit KOHLRAUSCH gemeinsam angestellten Versa. wird mit steigender Salpeterdüngung der Gehalt an zirkulierendem Eiweiſs gesteigert (gefolgert aus dem höheren N-Gehalt und schwererem Reifen der Rüben), hieraus zieht Vf. trotz der Arbeiten von HELLRIEGEL u. MARCK den Schluſs, daſs mit starken Chilesalpetergaben gedüngte Rüben, namentlich wenn nicht ganz reif geworden, infolge ihrer höheren Atmungsintensität gröſsere Zuckerverluste während der Einmietung erleiden werden, als wie nicht derartig gedüngte.

Wurde die Mitwirkung des atmosphärischen O bei der Atmung ausgeschlossen durch Einbringen der Versuchsrüben in H, so verringerte sich die CO_2-Ausscheidung nur anfangs etwas; durch intramolekulare Atmung nahm die CO_2-Ausscheidung ihren Fortgang. Bald zeigten diese Rüben deutliche Erkrankung durch Auftreten trockenfauler Stellen. Die Atmung und damit die Zuckerzers. läfst sich demnach durch Abschluſs des Luft-O nicht verhindern.

Starke Durchlüftung der Mieten erhöht zwar die Atmungsintensität nicht, muſs aber vermieden werden, da sie durch beschleunigte Wasserverdunstung das Protoplasma zum Absterben bringt, worauf Trockenfäule mit weitgehenden Zuckerverlusten eintritt. Bei geteilten und geköpften Rüben steigt die Atmung rasch an, da der O-Zutritt zum Protoplasma nicht mehr durch die Spaltöffnungen der Epidermis reguliert wird. Der hieraus folgende Schluſs, daſs geköpfte Rüben beim Aufbewahren mehr Zucker verlieren, als ungeköpfte, ist durch Unterss. von Marck und Mittelmann bewiesen. Bezüglich des Einflusses der Temperatur ergaben die Verss. des Vf., daſs die Atmung der Rübe wie alle Lebensprozesse durch Temperaturerniedrigung herabgesetzt wird. Eine Rübe, welche bei 17,5° stündlich 10,9 mg CO_2 ausschied, gab bei 4,5° nur 4,5 mg. Für die Praxis ergeben diese Versuche, daſs die Rüben zur Vermeidung gröſserer Zuckerverluste thunlichst unverletzt so aufzubewahren sind, daſs eine ganz geringe Zufuhr k. Luft die zur normalen Erhaltung nötige Atmung eben noch gestattet u. die Temperatur unter Vermeidung des Gefrierens möglichst herabsetzt. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. **24**. 685—97.) Schmitz-Dumont.

Rud. Wischin, *Über den Einfluſs von schwefliger Säure auf Traubenmost.* Vom Vf. wurden Verss. angestellt, unter welchen Verhältnissen die Einw. von SO_2 auf Traubenmost am gröſsten ist, und wie weit die Hefe durch SO_2 verändert wird. Es ergab sich, daſs je gröſser die Berührungafläche zwischen SO_2 und dem Most war, desto geringere Menge SO_2 zur Entfärbung nötig war. Einleiten von SO_2 in den Most war von geringer Wirkung, die schweflige S. l. sich sehr bald im Most und wird diese gelöste S. dann wirkungslos. Die besten Resultate wurden erhalten, wenn der Most in sehr feinem Regen in ein mit SO_2 gefülltes Gefäſs geleitet wurde, wie folgende Tabelle zeigt:

Nr.	Grad der Verteilung des Mostes	Grad der Entfärbung	Milligramme SO_2 im Liter Most	Milligramme H_2SO_4 im Liter Most	Verhältnis von $H_2SO_4 : SO_2$
1.	Sehr feiner Regen	farblos	76,7	221,5	2,9
2.	Feiner Regen	„	202,2	301,3	1,4
3.	Gröberer Regen	„	218,6	307,0	1,4
4.	Grober Regen	schwach rosa	323,3	323,6	1,0
5.	Dicker Strahl	dunkel rosa	572,6	331,0	0,5

Diese Verss. wurden im groſsen von **D. Libutti** wiederholt, in der Weise, daſs 50 l Most in einem hohen Holzbottich in feinem Sprühregen mit gasförmiger SO_2 in Berührung gebracht wurde. Während durch Einleiten von SO_2 in den Most eine kaum merkbare Farbenänderung hervorgerufen wurde, war der so behandelte Most vollkommen entfärbt. Bei diesem Verf. geht aber doch eine ziemliche Menge SO_2 in Lsg. und verzögerte die Gärung des Weines. Nach 14 Tagen bis 3 Wochen erst begann die Gärung, nachdem die gel. SO_2 teils oxydiert, teils gebunden worden war. Der Gehalt der Weine an SO_2 ist aber sehr gering und hängt nicht mit dem Grade der Entfärbung zusammen. Auffallend niedrig war der Gehalt an Gerbstoff (0,03 bis 0,06 g in 100 ccm Wein) u. der Gehalt an flüchtigen SS. (0,021—0,078 g in 100 ccm Wein, berechnet als Essigs.). Vf. giebt in einer Tabelle die vollständigen Analysen von sechs verschiedenen Fässern, welche in obiger Weise behandelt waren.

Es wurde ferner untersucht, ob sich aus einer aus vielen Arten zusammengesetzten Hefe durch successive Einw. von SO_2 eine einzige widerstandsfähige Rasse ausscheiden liefs. 16 Proben Traubenmost, welche auf verschiedene Weise durch Einw. von SO_2 entfärbt waren, wurden mit unreiner Hefe versetzt, welche u. a. Reinkulturen von S. ellipsoideus, S. pastorianus, Schimmelpilze, Mycoderma aceti und Mycoderma vini enthielten. Einigen Proben wurde Na_2S, anderen Schwefelblumen zugesetzt. Eine Probe Most war nicht geschwefelt. Nach 50 Tagen wurden die Proben abgegossen, die Hefe in sterilisierten Most gebracht und auf Lebensfähigkeit untersucht. Die Weinproben waren alle bis auf eine vergoren. Die nicht geschwefelte Probe war reiner Essig geworden. Die folgende Tabelle giebt eine Übersicht des Verlaufes der Gärung und der Zus. der Weine.

Nr.	Most, mit 17,8 Klosterneuburger Grade und 1,125% Säure (Weinsäure)						100 ccm Wein enthalten Gramme				
	Milligramme SO_2 im Liter Most	Per Liter Most werden zugesetzt Gramme:		Milligramme H_2SO_4 im Liter Most	Verhältnis $H_2SO_4 : SO_2$	Beginn der Gärung nach Stunden	Gewichtsprozente Alkohol	Flüchtige Säure, Essigsäure berechn.	Milligramme SO_2 im Liter Wein		
		Schwefel	Schwefelnatrium						Freie SO_2	Gebundene SO_2	Gesamte SO_2
1.	—	0,5000	—	—	—	10	0,42	3,350	—	—	—
2.	76,7	—	—	221,5	2,9	15	8,88	0,221	1	4	5
3.	76,7	0,0767	—	221,5	2,9	15	9,00	0,089	2	2	4
4.	76,7	—	0,1871	221,5	2,9	15	8,86	0,216	2	2	4
5.	202,2	—	—	301,3	1,4	20	9,10	0,048	4	6	10
6.	202,2	0,2022	—	301,3	1,4	20	5,00	0,036	2	5	7
7.	202,2	—	0,4933	301,3	1,4	20	9,00	0,024	3	21	24
8.	218,6	—	—	307,0	1,4	—	—	—	6	9	15
9.	218,6	0,2186	—	307,0	1,4	—	—	—	5	8	13
10.	218,6	—	0,5334	307,0	1,4	—	—	—	5	23	28
11.	323,3	—	—	323,6	1,0	—	—	0,034	2	7	9
12.	323,3	0,3233	—	323,6	1,0	—	—	0,017	3	5	8
13.	323,3	—	0,7888	323,6	1,0	960	9,08	0,067	7	79	86
14.	572,6	—	—	331,6	0,5	—	—	0,041	5	27	32
15.	572,6	0,5726	—	331,6	0,5	—	—	—	5	18	23
16.	572,6	—	1,3971	331,6	0,5	—	—	0,034	33	36	69

Der Bodensatz der Gärung wurde mit unvergorenem Most in sterilisierten Glaskolben, welche mit Wattepfropfen verschlossen waren, bei 20° stehen gelassen. Innerhalb fünf Tagen trat bei allen 16 Proben, auch bei Nr. 13, welche erst nicht gegoren hatte, stürmische Gärung ein, ein Beweis, dafs auch in dieser Probe eine bestimmte Gattung von Hefezellen lebensfähig geblieben war. Der neu gebildete Bodensatz bestand bei allen Proben mit Ausnahme von einer aus reiner Hefe von S. ellipsoideus. — Vf. wird diese vorläufigen Unterss. noch genauer prüfen. (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. **9**. 245—51. 25/8. Istrianer Landesversuchsanstalt u. Ackerbauschule in Porenzo.) Hesse.

G. Nivière und **A. Hubert**, *Über das Gummi der Weine.* Nach Pasteur u. Béchamp soll das Weingummi von derselben Art wie das Gummi arabicum sein. Nach den Unterss. der Vff. besteht indessen zwischen beiden ein scharfer Unterschied. Während Gummi arabicum bei der Oxydation mit HNO_3 nur 35% Mucins. bildet, entstehen beim Weingummi 70—75%. Weingummi bildet beim Kochen mit verd.

H_2SO_4 Galaktose, mit Reduktionsmitteln Dulcit, Gummi arabicum, bei den gleichen Rkk. Arabinose, resp. Arabit. Das Weingummi ist aus n Mol. Galaktose unter Elimination von W. gebildet. Mit den Dextrinen teilt dasselbe die Löslichkeit in W., die Fällbarkeit durch A. Beide bilden mit den Salzen der Erdalkalien und der Metalle Nd., l. in W., unl. in A., beide lösen phosphorsauren Kalk. Dagegen unterscheiden sich die beiden Produkte durch den Unterschied des Drehungsvermögens (Dextrin: +223, Weingummi: +23). Weingummi wird durch Eisenchlorid in Ggw. von $CaCO_3$ und verd. A. gefällt, Dextrin nicht. In seinen Eigenschaften steht das Weingummi dem von FREMY entdeckten Pektin nahe. Vff. unterscheiden zwei Arten von Weingummi: 1. Dasjenige, welches im Most vorgebildet ist u. sich im normalen Wein vorfindet, 2. dasjenige, welches sich durch Reduktion der Zucker bei schlechter Gärung (Mukonsäuregärung) bildet. Letzteres ist von MAUMENÉ in seinem Traité du travail des vins erwähnt und *Viskose* genannt worden. Vff. betrachten diese Viskose als durch Kondensation von n Mol. Lävulose unter Austritt von W. entstanden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 360—62. [19/8.*].) HESSE.

D. Holde u. **A. Ruhemann**, *Der Chlorgehalt von Adeps Lanae N. W. K.* Bei Nachprüfung dieser Adeps Lanae auf Cl durch die Salpeter-Soda-Schmelze fanden Vff., dafs die beträchtlichen von verschiedenen Unterss. in dem Präparate angetroffenen Mengen Cl auf einen Gehalt des KNO_3 an $KClO_3$ oder $KClO_4$ zurückzuführen sind. Analysen, bei denen aus K_2CO_3 und HNO_3 bereitetes KNO_3 benutzt wurde, ergaben nur bei einer Probe in 2,2 g angewandter Substanz 0,0019 g AgCl, in den übrigen Fällen trat nur ganz schwaches Opalisieren der Lsg. ein. Adeps Lanae kann demnach höchstens als Spuren Cl haltend angesehen werden. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **13**. 173—74.) SCHMITZ-DUMONT.

D. Holde, *Der Harzgehalt und die Verharzungsfähigkeit der Mineralschmieröle.* 1. Der Nachweis harzartiger Bestandteile in Mineralölen. a. Durch absoluten Alkohol aus der ätherischen Lsg. der Öle ausfällbare Pechharze. Es wurde beobachtet, dafs alle in 6 mm Schicht undurchsichtige Mineralschmieröle und Rohöle mit A.-Ä. (3 : 4 bis 4 : 3) pechartige bis asphaltartige Ndd. geben, und dafs diese Stoffe, einschliefslich der früher (**94**. I. 361) charakterisierten, durch Bzn. abscheidbaren Asphaltkörper die tiefdunkle Farbe der Erdölrückstände bedingen, diese Körper sind sämtlich ll. in Benzol und sollen nach folgendem, noch weiter auszubildenden Verfahren bestimmt werden: 1—2 ccm Öl, in einem geteilten Gläschen abgemessen, mit 20—40 ccm Ä.-A. (4 : 3) in eine Stöpselflasche gespült, gut durchgeschüttelt, werden 1—2 Tage der Ruhe überlassen. Das Mefsgefäfs, in welchem öfters etwas Pech haften bleibt, wird aufbewahrt. Die Lsg. des Öles wird durch ein Faltenfilter von 8—10 cm Durchmesser gegossen und Flaschen- und Filterinhalt mit Ä.-A. nachgespült, bis eine Probe des Filtrats einen bei Zimmerwärme klebrigen, nicht mehr öligen Rückstand zeigt. Das Filtrat bleibt einen Tag stehen, und ein event. sich noch bildender Nd. auf das Filter gebracht. Aus Schüttelflasche, Mefsgefäfs und Filter wird der Pechnd. durch möglichst wenig h. Bzl. herausgelöst und die Lsg. in geräumiger Schale auf dem Wasserbad verdampft, bei 100° zu konstantem Gewicht getrocknet. Es ist ratsam, in einem nur geringe Temperaturschwankungen zeigenden Raum zu arbeiten, da die Löslichkeit der Peche in A.-Ä. von der Wärme beeinflufst wird. Für sehr dickflüssige bis salbenartige Cylinderöle, aus denen durch Ä.-A. auch Erdwachs gefällt werden kann, ist das Verfahren nicht direkt brauchbar, giebt aber doch annähernd vergleichbare Pechgehalte und dadurch ungefähre Aufschlüsse über den Charakter des Öles. Im allgemeinen genügen drei Einzelbestimmungen zur Erzielung brauchbarer Vergleichswerte. Eine Tabelle über die bei Unters. von sieben verschiedenen Ölen erhaltenen Resultate zeigt zwischen den Einzelbestimmungen Differenzen bis zu 0,5% bei etwa 5% Pech, bei hohem Pechgehalt, 15%,

steigen die Differenzen bis zu 1%. Durch den Ä.-A. wird auch der in Bzn. (K. 35°) unl. Asphalt fast vollständig niedergeschlagen. Durch fraktioniertes Lösen des Pechniederschlags in Ä.-A. läfst sich derselbe weiter in einen harten, asphaltartigen und einen weichen, fadenziehenden, rotbraunen, in der Wärme öligen Bestandteil scheiden. Das nach vorstehendem Verf. von Pech befreite Öl läfst sich durch fraktioniertes Lösen in verschiedenen Ä.-A.-Mischungen in hellere und dunklere Partien zerlegen. Russische Mineralöle, sowie alle bedingungsgemäfsen Eisenbahnöle zeigten durch Ä.-A. fällbare, in Bzn. lösl. Peche von weichparaffin- bis wachsartiger Konsistenz, bei schwachem Erwärmen auf dem Wasserbad schmelzend, in dünne, spiralig gedrehte Streifen zerschnitten, von aufserordentlich empfindlich elektrischem Verhalten, deutsche Öle enthalten asphaltartiges Pech. Zum Schlufs wird zwecks Klassifizierung dieser Asphalt- und Pechharze die chemische Zus. kurz berührt und die quantitative Analyse der flüssigen und festen Bestandteile eines russischen Öles in einer Tabelle gegeben. Die in dunklen Ölen schwebenden festen Teilchen betreffend, wird bemerkt, dafs dieselben aus pech- bis asphaltartiger, aber auch aus paraffinartiger Substanz bestehen, und dafs durch dieselben bei Wärmeeinflüssen erhebliche Änderung des Gefrierpunktes der Öle verursacht werden können.

b. Die in 70%igem Alkohol löslichen Harze. Zahlreiche Prüfungen auf Harz in Mineralölen durch Auskochen der Probe mit 70%ig. A. ergaben in unverfälschten Ölen zu mehreren Malen bis zu 3% alkohollöslicher Substanz von der spröden Beschaffenheit des Kolophoniums; auch einige völlig neutral reagierende helle Mineralöle zeigten bis 0,6% Stoffe von ausgesprochenem Harzcharakter. Zwei Tabellen geben ausführliche Daten über Beschaffenheit von 22 Ölen, Gehalt derselben an vorerwähnten Harzsubstanzen und Eigenschaften dieser Bestandteile. Die in 70%ig. A. l. Harze sind ll. in Bzl., hinterbleiben beim Verdunsten des Benzols als braungelbe, mehr oder weniger harte, lackartige Rückstände, teilweise, bis völlig l. in PAe., l. in Ä.-A. (4 : 3) und (3 : 4); mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 (D. 1,530) gelblichbraune, bis tief schmutzigbraune Färbung gebend (Kolophonium giebt Rotviolett); einige reagieren sauer, bilden Seifen. Zur genaueren quantitativen Ermittlung dieser Substanzen bedarf dieses Alkoholverfahren weiterer Ausbildung, da oft sechsmaliges Ausschütteln dieselben nicht völlig auszieht, in anderen Fällen Öl gel. wird. Entstehung des Harzes ist bei einigen Ölen auf Oxydation durch die Luft, bei anderen auf die Raffination zurückzuführen (Zalozieckl, **95**. I. 307).

2. Die Beziehungen zwischen Harzgehalt und Verharzungsfähigkeit der Mineralöle. Zur Aufklärung dieser Beziehungen wurden bisher in zweierlei Weise mit einer grofsen Anzahl verschiedener Öle Verss. angestellt. Einmal wurden in Parallelverss. die unveränderten und die nach den erwähnten Verff. von Pech, bezw. Harz befreiten Öle zu je einem Tropfen auf einer Glasplatte verrieben, täglich während 7 Stdn. auf 50—100° erwärmt, dann aber auch in Mengen von 210 bis 240 mg in 8—12 cm breiten Glasschalen ausgebreitet täglich 7 Stdn. bei 95 bis 100° erhitzt, und diese Prozedur während längerer Zeit fortgesetzt. Es stellte sich heraus, dafs Öle mit Harzgehalt durch Verdunstung der flüssigen Bestandteile sich verdicken, bei hohem Harzgehalt verpechen. Dementsprechend ist die Verharzungsfähigkeit bei hellen destillierten Ölen eine fast verschwindende. Weitere Versuche, bei denen das Verhalten gröfserer Mengen Öl in Zimmerwärme während mehrerer Jahre beobachtet wird, sind eingeleitet. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **13**. 174—96.)

Schmitz-Dumont.

Litteratur.

Brockhaus' Konversation, Jubiläumsausgabe, schreitet seiner Vollendung entgegen. Soeben ist der 14. Band erschienen, der sich wiederum wie seine Vorgänger durch aufserordentliche Vielseitigkeit, Reichhaltigkeit und Gediegenheit des Inhaltes, sowie glänzende Ausstattung auszeichnet. Sein Inhalt umfafst die Artikel „Rüdesheim" bis „Soccus", illustriert durch acht Chromotafeln (Schmetterlinge, Schwimmpolypen, Seidenzucht, mitteleuropäische Singvögel), 26 Karten und Pläne und 206 Textabbildungen.

von Lippmann, Dr. Edmund O., Direktor der Zuckerraffinierie Halle zu Halle a. S., Die Chemie der Zuckerarten. Zweite Auflage. gr. 8°. XXVI u. 1174 SS. Braunschweig 1895. Friedrich Vieweg & Sohn. Preis Mark 15,50.

Das Buch wird als eine „völlig umgearbeitete zweite Auflage der vom Verein für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches mit dem ersten Preise gekrönten Schrift: Die Zuckerarten u. ihre Derivate 1882", bezeichnet. Die ungeahnten u. unerwarteten Fortschritte der Zuckerchemie im letzten Dezennium brachten es mit sich, dafs hier nicht von einer zweiten Auflage im gewöhnlichen Sinne die Rede sein kann. In der That bietet der Verfasser ein sowohl nach Inhalt als Umfang völlig neues Werk, welches wir als eine mit staunenswerter Gründlichkeit bearbeitete Bereicherung der Litteratur dieses Zweiges der organischen Chemie bezeichnen müssen. Der Standpunkt des Vfs. als hervorragendem, hochgelehrtem und bedeutendem Industriellen auf dem Gebiete der Zuckerchemie bürgt dafür, dafs seine Arbeit als eine klassische Leistung, als ein Werk ersten Ranges allgemeine Anerkennung finden wird, welches als Lehrbuch wie als Kompendium sowohl dem Theoretiker u. Fachgelehrten, als auch dem Praktiker unschätzbare Dienste zu leisten geeignet ist. In Einzelheiten bei dieser kurzen Besprechung einzugehen, ist bei dem grofsen Umfange des Werkes ganz unthunlich. Es ist mit aufserordentlicher Sachkenntnis und seltenem Fleifs bearbeitet, und was ihm noch einen besonderen Wert verleiht, ist der Umstand, dafs überall im Texte genau Quellencitate gegeben sind, und aufserdem noch ein sehr ausführliches, 60 enggedruckte Seiten umfassendes Autoren- und Sachregister beigegeben ist, wodurch der Gebrauch des Buches wesentlich erleichtert wird. Wir können das Werk als einen höchst wertvollen Bestandteil jeder privaten und öffentlichen Bibliothek auf das wärmste empfehlen. —r.

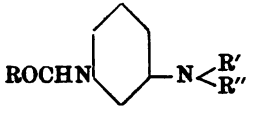
Steinhardt, Dr. Eugen, Elbing, Kurzes Lehrbuch der Chemie zum Gebrauch an Schulen und zur Selbstbelehrung. Erster Teil: Anorganische Chemie. Mit 73 in den Text eingedruckten Holzschnitten und einer Spektraltafel. 8°, XVIII und 418 SS. Stuttgart 1895. Ferdinand Enke. Preis Mark 6.

Das vorliegende Buch erfüllt seinen Zweck, Anfänger in das Studium der Chemie einzuführen, in vorzüglicher Weise. Besonders hervorzuheben sind die in grofser Anzahl beschriebenen, mit einfachen Mitteln anstellbaren Verss., durch welche das Verständnis bedeutend erleichtert wird. Die modernen Theorien u. letzten wichtigen, thatsächlichen Errungenschaften (Argon, Überschwefels., Natriumsuperoxyd), sowie die Hauptsachen der chemischen Technologie finden besondere Berücksichtigung. Nach einer Einleitung, welche allgemeine chemische Begriffe behandelt, folgt die Besprechung der Nichtmetalle, wobei mit Sauerstoff begonnen wird. In dem Kapitel über Kohlenstoff sind die Leuchtgasfabrikation, die Flamme, einige organische Verbb., wie Methan, Äthylen, Cyanverbb., eingefügt. Die Metalle werden nach einer allgemeinen Besprechung gruppenweise und einzeln beschrieben. Hierauf folgen Abhandlungen über das periodische System der Elemente, über die Spektralanalyse und schliefslich über die qualitative, chemische Analyse.

Der zweite Teil dieses Lehrbuches, welcher die organische Chemie umfafst, ist unter Mitwirkung von Dr. Ephraim bearbeitet. Da vorliegendes Buch auch in bezug auf Papier und Druck nichts zu wünschen übrig läfst, so ist dasselbe in jeder Hinsicht zu empfehlen. Wachter.

Patente.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung blauer basischer Farbstoffe der Rosanilingruppe.* Alle reinblauen Farbstoffe der Rosanilinreihe, die bis jetzt aus alkylierten Diamidobenzhydrolen erhalten werden konnten, sind durch Kondensation der Hydrole mit substituierten α-Naphtylaminen entstanden. Reinblaue basische Farbstoffe von hervorragender Klarheit werden aber auch erhalten, wenn man Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Säurederivaten der dialkylierten m-Phenylendiamine



von nebenstehender Formel kondensiert und die entstehenden Leukobasen mit Oxydationsmitteln behandelt.

Die so erhaltenen Farbstoffe lösen sich in W. mit blauer Farbe und färben tannierte Baumwolle in blauen Tönen an. (Patentbl. **16**. 451. DRP. 81 374. 27/2. 94.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Einführung von Hydroxylgruppen in Anthrachinonderivate.* Die bekannte Methode zur direkten Einführung von Hydroxylgruppen in das Anthrachinonmolekül durch Erhitzen mit konz. Schwefels. (vgl. Pat. Nr. 64 418 u. 68 114) ist einer allgemeineren Anwendung fähig, wenn sie bei Ggw. von Bors. ausgeführt wird. Hierbei wirkt die Bors. in der Weise, daſs sie die bereits vorhandenen, sowie die neu entstehenden Hydroxylgruppen sofort esterifiziert und dadurch die Farbstoffe gegen die bei den erforderlichen hohen Temperaturen eintretende zerstörende Wirkung der Schwefels. schützt. Erhitzt man jedoch Anthrachryson (oder die dasselbe liefernde 1 : 3 : 5-Dioxybenzoës.) mit konz. Schwefels. bei Ggw. von Bors. auf höhere Temperatur, so läſst es sich mit Leichtigkeit u. glatt in einen Farbstoff überführen, der wesentlich aus dem Hexaoxyanthrachinon des Pat. Nr. 64 418 besteht. Ohne Borsäure hingegen ist der technische Effekt bei gleicher Arbeitsweise gleich Null, indem das Anthrachryson einfach langsam zerstört wird. (Patentbl. **16**. 484. DRP. 81 481. 19/12. 93.)

J. R. Geigy & Co., Basel, *Darstellung von beizenfärbenden Azofarbstoffen aus Pyrogallol.* Während im allgemeinen Diazoverbb., welche zur Kombination freies Alkali erfordern, zur Herstellung von Azofarbstoffen aus Pyrogallol nicht geeignet sind, lassen sich die Diazoverbb. der p-Amidophenole, deren Carbonss. und Sulfoss. in alk. Lsg. glatt mit Pyrogallol vereinigen. In saurer Lsg., nach dem Verf. des Patentes Nr. 66 975, findet dagegen die Farbstoffbildung nicht statt. Als technisch wertvoll haben sich die Kombinationen aus p-Amidophenol, p-Amidophenolsulfoss. u. p-Amidosalicyls. erwiesen. Die erhaltenen Farbstoffe erzeugen auf der chromgebeizten Faser intensiv braune Töne, die sich durch Walkechtheit auszeichnen. Mittels Thonerdebeizen erhält man weniger intensive, mit Eisenbeizen grauere Nüancen. Ferner eignen sich die Farbstoffe aus den Amidophenolsulfoss. in vorzüglicher Weise zum Kattundruck. (Patentbl. **16**. 450. DRP. 81 109. 17/6. 93.)

J. R. Geigy & Co., Basel, *Darstellung beizenfärbender Azofarbstoffe aus Pyrogallol.* Ebenso wie die p-Diazophenole vermögen auch die p-Diazoamine mit Pyrogallol sich in alk. Lsg. zu braunen, beizenfärbenden Azofarbstoffen zu verbinden. Mittels p-Phenylendiamins u. p-Toluylendiamins erhält man Farbstoffe, welche chromierte Faser braunviolett färben, während die substituierten Diamine, wie Dimethyl-p-phenylendiamin oder Diäthyl-p-phenylendiamin, Farbstoffe liefern, deren Chromlacke in hellen Nüancen grauviolett, in dunklen dagegen schwarzviolett oder tiefschwarz gefärbt sind. Methyl- und Äthyl-p-toluylendiamin geben Farbstoffe von röterer Nüance. Alle diese Farbstoffe sind dadurch gekennzeichnet, daſs sie mit Mineralss. ll., bräunlichgelb gefärbte Salze bilden, welche auch mit Tanninbeizen braun bis grau gefärbte Lacke erzeugen; Alkalien liefern swl., dunkelbraun gefärbte Salze. (Patentbl. **16**. 484. DRP. 81 376. 12/6. 94. — Zus.-Pat. zu 81 109. 17/6. 93. vorstehend.)

Schluſs der Redaktion: den 3. Sept. 1895.

Chemisches Central-Blatt.

1895 Band II. Nr. 13. 25. September.

Apparate.

Nic. Teclu, *Zur Kenntnis der Flamme.* Zur Demonstration der Flammenspaltung (**91**. II. 609) hat Vf. eine Reihe von App. konstruiert. Hierbei sind einige neue Beobachtungen gemacht. Über den gleichen Gegenstand vergl. A. Smithells und H. Ingle, **92**. 1. 122. 729, V. B. Lewes, **92**. I. 464, A. Smithells, **92**. I. 466. 729, A. Smithells u. Fr. Deut, **94**. II. 76). — Fig. 58 *a—d* stellt einen App. vor, dessen Funktionierung aus der Zeichnung ersichtlich ist. Die erste Flamme ist diejenige eines Einlochbrenners, gelbleuchtend besonders im oberen Drittel, im Innern findet keine Verbrennung statt. Die Gestalt der Flamme ist bedingt durch den Druck, die Ausströmungsrichtung und Diffusionsgeschwindigkeit der Bestandteile des Gases, sowie durch den Querschnitt der Öffnung. Beim Heben des äufseren Rohres findet

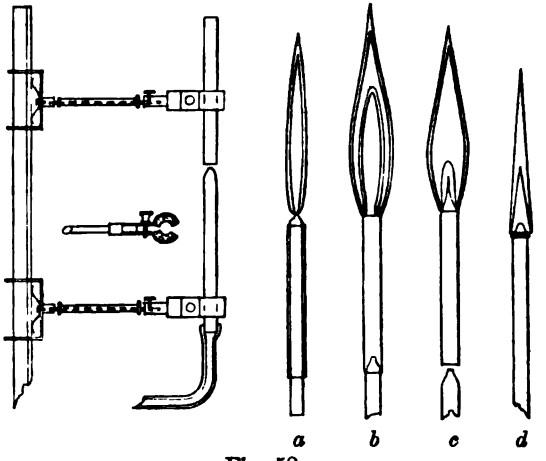


Fig. 58.

teilweises Entleuchten u. Spaltung der Flamme statt, welche durch den beigemengten Sauerstoff bewirkt wird. Im Innern der beiden Flammen findet keine Verbrennung statt, was durch Hineinhalten von Holztafeln gezeigt werden kann. Bei weiterem Vermehren des Sauerstoffzutritts erfolgt Einschlagen der Flamme, und zwar sowohl, wenn die äufsere Röhre höher gehoben, als auch, wenn der Gaszufluſs vermindert wird. Zur Verfolgung der Bewegung der einschlagenden Flamme benutzt Vf. einen Teclu-Brenner, auf welchen mit Hilfe eines Pfropfens ein 50 cm langes und 34 mm weites Glasrohr aufgesetzt ist. Beim Anzünden entsteht erst die gelbe Flamme, bei Luftzutritt senkt sich die Flamme in die Röhre hinein, während die obere Flamme an der ersten Stelle weiterbrennt. Die Trennung der Flamme ist so deutlich sichtbar. Wird nach dem Einstellen der Flammen die Gasleitung einen Augenblick abgesperrt und dann von neuem entzündet, so nehmen die Flammen ihre Stellungen wieder ein.

Diese Erscheinungen sind ähnlich wie die in Fig. 59 *e—i* dargestellten. Die An
nung des Vers. ist aus der Zeichnung ersichtlich. Bei stärkerer Luftzufuhr setzt
die innere Flamme auf das innere, engere Rohr. Dieser Vorgang wiederholt
rhythmisch ohne Unterlafs, wenn der App. richtig eingestellt und der Gasdruck
verändert ist. Auf der Mündung des inneren Rohres kann die Flamme nicht
verweilen wegen der gröfseren Ausströmungsgeschwindigkeit des Gases. Die Fl
steigt dann wieder empor. Bei dieser Anordnung des App. war das innere
34 cm lang, 14 mm weit, das äufsere Rohr 26,5 cm lang und 28 mm weit. Vf.
schreibt noch eine Reihe anderer Versa., welche im wesentlichen ähnliche Er
nungen darbieten. Erwähnt sei noch der Vers., welcher mit dem in Fig. 60 ab
deten App. vorgenommen werden kann. Es gelingt mit demselben, während
äufsere Flamme sich an der obersten Öffnung befindet, die innere zunächst auf
nächst niedere, dann auf die unterste Öffnung zu bringen u. dauernd zu erhalt

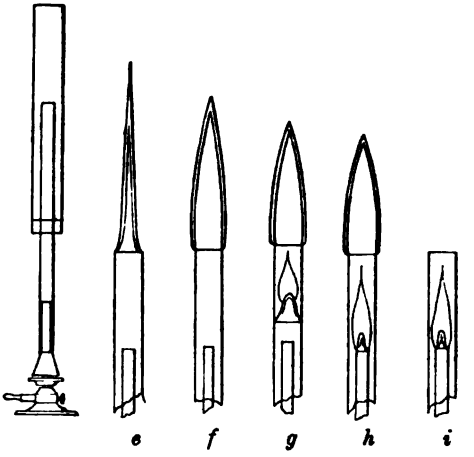


Fig. 59.

Fig. 60.

Aus seinen Verss. schliefst Vf., dafs bei der Verbrennung des Leuchtgases
der Luft nur die Flammen von CO und H in Betracht kommen, denn die Fla
ist an sich blau gefärbt, abgesehen davon, dafs in der gelbleuchtenden Flamme
geschiedener Kohlenstoff die Färbung bewirkt. Kein KW-stoff brennt aber mit d
blauen Flamme, diese Färbung kann nur von brennendem Kohlenoxyd u. Wasse
herrühren. (Forts. folgt.) (J. pr. Chem. **52**. 145—60. 25/8. Wien. Lab. d. Han
akademie.) Hesse.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. E. Wilson, *Über die Wirkung des Druckes des umgebenden Gases auf
Temperatur des Kraters eines elektrischen Bogenlichtes.* Der Lichtbogen wurde
einem eisernen, mit Stickstoff gefüllten Gefäfse erzeugt, in welchem die po
Kohle von aufsen etwas verschoben werden konnte, so dafs die von ihr ausgeh
Strahlen stets in ein mit einer Linse verschlossenes Rohr fielen. Ihre relative T
peratur wurde durch ein Boy'sches Radiomikrometer gemessen. Sie nahm
wachsendem Drucke ab, und bei 20 Atmosphären sank sie bis zur dunklen Rot
Da zugleich der Widerstand des Bogens zunahm, so war dafür gesorgt, dafs
Stromstärke durch Ausschalten von Drahtwiderständen auf ihrem ursprüngli

Wert gehalten werden konnte. Wurde umgekehrt die Stickstofffüllung verdünnt, so stieg die Temperatur des Bogens, und es scheint somit, dafs sie, wie die des Kohlenfadens, in der Glühlampe von der Abkühlung durch das umgebende Gas stark beeinflufst wird. (Elektrician **1895**. 260; Chem.-Ztg. **19**. Rep. 224.) MEYER.

Ida Welt, *Beitrag zum Studium der aktiven Amylderivate.* Die Unterss. der gesättigten KW-stoffe mit aktivem Amylradikal, über welche **95**. I. 11 berichtet worden ist, ergaben, dafs ein Maximum des Drehungsvermögens in einer homologen Reihe aktiver Verbb. nicht notwendig an die Ggw. eines Sauerstoffatoms in der Verb. geknüpft ist. Andererseits zeigten die Unterss. über die Derivate der aktiven Amylessigs. (**95**. I. 15), dafs das Maximum des Drehungsvermögens sich nicht notwendig in jeder homologen Reihe finden mufs, da schon das erste Glied auf dem absteigenden Ast der Kurve liegen kann. Es wurden ferner die Amyläther mit aromatischen Radikalen untersucht.

	Formel	Molekularrefraktion	$[\alpha]_D$
Amylphenylester	$C_6H_5OC_5H_{11}$	51,55	+ 4,01
Amyl-p-kresyläther . . .	$C_6H_4CH_3OC_5H_{11}$	55,59	+ 4,26
Amyl-o-kresyläther . . .	$C_6H_4CH_3OC_5H_{11}$	54,03	+ 3,86
Amyl-m-kresyläther . . .	$C_6H_4CH_3OC_5H_{11}$	55,85	+ 3,93
Amylthymyläther	$C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)OC_5H_{11}$	69,96	+ 4,17
Amylcarvakryläther . . .	$C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)OC_5H_{11}$	69,72	+ 4,01

Die Amyläther mit aromatischen Radikalen haben bei gleichem Molekulargewicht weit gröfseres Drehungsvermögen, als die Amyläther mit aliphatischen Resten. Es scheint, dafs von den isomeren, im Kern methylierten Benzolderivaten des aktiven Amylalkohols die Verbb. der p-Reihe immer ein gröfseres Drehungsvermögen besitzen, als die isomeren Verbb. — Das beobachtete Molekularvolum der untersuchten Amylderivate wurde mit demjenigen verglichen, welches sich aus der Formel von J. TRAUBE (**95**. I. 76. 867. 1051) ergiebt; es folgt aus der Übereinstimmung der berechneten mit den gefundenen Zahlen, dafs sämtliche untersuchten Amylderivate im flüssigen Zustande aus einfachen Molekülen bestehen. (Ann. Chim. Phys. [7.] **6**. 115 bis 144. September. Genf u. Paris.) BODLÄNDER.

L. C. Levoir, *Steigerung in Drucken.* Um Einschlufsröhren vor dem Springen zu schützen, erhitzt man sie durch einen elektrischen Strom mittels einer eingeschmolzenen Spirale und umgiebt sie mit eisernen Röhren, in welchen hydraulischer Druck von aufsen auf die Glasröhren wirkt. (Chem. News **72**. 101. 30/8.) BODL.

C. J. Hanssen, *Eine Reform in chemischen, physikalischen und technischen Berechnungen.* (Forts. von S. 341.) Der Vf. hat für gesättigten Dampf von 0,0042 bis 20 Atmosphären Spannung das Gewicht von 1 cbm in Kilogrammen, das Volum von 1 kg, die Verdampfungswärme und die Temperatur in den von ihm vorgeschlagenen Einheiten berechnet. (Chem. News **72**. 101—2. 30/8.) BODLÄNDER.

G. Paul Drossbach, *Über die Ausströmungsgeschwindigkeit von Gasen aus weiter Öffnung in dünner Wand und ihr Einfluſs auf die Volumgewichtsbestimmung der Gase.* Die Ausströmungsgeschwindigkeit der Gase wächst bei geringen Drucken nach bekannten Gesetzen; bei höheren Drucken nimmt der Geschwindigkeitszuwachs ab, und scheint die Ausflufsgeschwindigkeit schliefslich ein Maximum zu erreichen, das bei noch so hohen Drucken nicht überschritten wird. Für Luft scheint dieses Maximum bei ca. 500 m zu liegen. (Chem.-Ztg. **19**. 1422. 7/8.) MEYER.

Berthelot, *Über die Thermochemie der Alkohole.* Der Vf. bespricht die Wärmetönungen beim Ersatz von je zwei Wasserstoffatomen eines KW-stoffes durch ein

Molekül W. oder von einem Wasserstoffatom durch die Hydroxylgruppe unter Bildung von Alkoholen. Unter den letzteren werden folgende Reihen einzeln diskutiert: die einwertigen A. der Methanreihe, die der anderen Reihen, die sekundären und tertiären A., die ungesättigten A., die aromatischen A., die Phenole, die mehrwertigen A., die Zuckerarten u. die mehrwertigen Phenole. Es wird ferner die Isomerie, die Homologie und die Isologie zwischen den A., sowie die Isomerie zwischen Alkoholen und Körpern anderer Funktion besprochen, sowie der Einfluſs der Substitutionen in den Alkoholen, die Atherbildung und die Bildung der Polyglucoside. (Ann. Chim. Phys. [7.] **6**. 5—59. September.) BODLÄNDER.

Berthelot, *Über die Thermochemie der Aldehyde und verwandten Körper.* Die Arbeit giebt einen Überblick über die Wärmetönung bei der Bildung der Aldehyde aus den Alkoholen, aus anderen ungesättigten Aldehyden, bei der Bildung der SS. aus den Aldehyden, bei der Kondensation der Aldehyde und Ketone, bei der Verb. der Aldehyde untereinander, bei der Umwandlung der Aldehyde unter Wasseraustritt in ungesättigte KW-stoffe, bei der Homologie, Isomerie u. Isologie unter Aldehyden, Ketonen und Camphern, bei der Isomerie zwischen Aldehyden und Körpern anderer Klassen und bei der Bildung der Substitutionsprodd. der Aldehyde und der Alkaliderivate von Aldehyden und verwandten Stoffen. (Ann. Chim. Phys. [7.] **6**. 59—89. September.) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

H. Flemming, *Über Dichlorhydrin.* Dichlorhydrin ist ein gutes Lösungsmittel für Bernstein, Kopal und andere Harze, und seine Verwendung zur Lackfabrikation ist von dem Vf. zum Patent angemeldet. D^0. des Dichlorhydrins ist 1,382, D^{15}. 1,364, K. 176°. In geringerem Maſse löst auch Epichlorhydrin Harze. (Chem.-Ztg. **19**. 1550. 28/8.) BODLÄNDER.

L. Spiegel, *Kleine Mitteilungen.* 1. *Magnesiumsilbernitrit.* Dieses Doppelsalz wird erhalten, wenn man äquimolekulare Mengen Magnesium- und Silbernitrit in wss. Lsg. kocht, nach dem Erkalten abfiltriert, vorsichtig zur Sirupskonsistenz eindampft und über Schwefelsäure stehen läſst. Strahlige, mattglänzende Krystallmasse. Zus.: $19\,Mg(NO_2)_2.Ag(NO_2).50\,H_2O$.

2. *Über Isopropylschwefelsäure.* Aus dem Einwirkungsprod. von konz. Schwefels. auf Cardol konnte eine Säure als Bariumsalz isoliert werden, welche als Isopropylschwefels. angesprochen werden muſste. Eine Bestätigung ergab die synthetische Darst. dieser S., welche entsteht, wenn man eiskalte Schwefels. zu eisgekühltem Isopropylalkohol flieſsen läſst. Das Ba-Salz bildet klare, in W. ll. Krystalle, welche sich beim Erhitzen unter Auftreten eines eigentümlichen Geruches bräunen. Zus.: $(C_3H_7SO_4)_2Ba.3\,H_2O$.

3. *Darstellung von Glyoxal.* Die Darst. des Glyoxals nach den vorhandenen Vorschriften ist mit groſsen Verlusten verbunden. Wenn man aber die Angaben von LJUBAWIN in der Weise modifiziert, daſs man das Reaktionsprod. (aus Aldehyd und Salpetersäure) nach möglichst langem Stehenlassen nicht auf dem Wasserbad eindampft, sondern unter vermindertem Druck destilliert, so hinterbleibt im Kolben eine weiſse M., welche alle Eigenschaften des reinen Glyoxals besitzt und frei von Oxals. und Salpeters. ist. Man erhält so eine weit bessere Ausbeute. (Chem.-Ztg. **19**. 1423. 7/8.) MEYER.

T. L. Phipson, *Über die Darstellung von Citronensäure aus Rohrzucker. Zweite Mitteilung.* Der Vf. hat in seiner ersten Mitteilung (S. 357) übersehen, daſs MAUMENÉ (**95**. I. 948) durch Übermangansäure aus Rohrzucker zwei neue organische SS.

erhalten hat. Die Darst. von Citronensäure aus Rohrzucker hat der Vf. noch nicht wiederholt, hält aber trotzdem seine früheren Angaben aufrecht. (Chem. News **72**. 100. 30/8.) BODLÄNDER.

J. U. Nef, *Über das zweiwertige Kohlenstoffatom.* (3. Abhandlung.) *Die Chemie des Cyans und des Isocyans.* (Forts. von S. 595.) II. Verhalten von Säurehaloiden und von Säureanhydriden gegenüber verschiedenen blausauren Salzen. 1. *Trimolekulares Benzoylcyanid*, $[C_6H_5.COCN]_3$ (F. 195°, schwach gelbliche Nadeln aus h. Bzl.; unl. in W., Ä.; ll. in Chlf., h. Bzl.), erhalten aus Cyansilber und Benzoylbromid in Ä. bei 60° unter Bildung des Zwischenproduktes AgN : $CBr(COC_6H_5)$. — 2. *Dimolekulares Benzoylcyanid*, $(C_6H_5CO.CN)_2$ (K. 220° unter 15 mm; F. 99—100°, nach WACHE 95°; farblose Nadeln aus A.), erhalten aus Cyankalium beim Schütteln einer wss. Lsg. mit Benzoylchlorid. — 3. Benzoylcyanid (K. 207—210°), erhalten durch Erhitzen (190°) von Benzoësäureanhydrid u. Cyankalium. Das Verhalten von Cyankalium gegen Säureanhydride, ferner die Überführung der Blausäure in Bisacetylcyanid mittels Essigsäureanhydrid bestätigen die Ansicht, daſs Säureanhydride mit ungesättigten Körpern (Natracetessigäther, Acetessigäther) einfach unter Anlagerung an die Äthylenbindung reagieren.

Cyansilber und chlorkohlensaures Äthyl: Bei Einw. (130—140°, 6 Stunden) beider Ingredienzien entstehen Chloräthyl, Kohlensäure, Isonitril, Cyankohlensäureäther (K. 116°), Isocyankohlensäureäther, also zwei Äther. Es hat demnach hier das Molekül Cyansilber zwei Angriffspunkte, während bei Einw. von Cyansilber auf Jodalkyle ausschliefslich eine direkte Ersetzung des Metalls unter Bildung von Äthylisocyanid statthat.

Kaliumcyanid und chlorkohlensaures Äthyl. Die Einw. geschieht in auf —13° abgekühlter wss.-alkoh. Lsg., und resultieren Blaus., hauptsächlich Cyankohlensäureäther (K. 116—118—124°) und geringe Mengen Äthylcarbonat. Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht viel weniger Cyankohlensäureäther. Das Zwischenprod. KN : $CCl(CO_2.C_2H_5)$ spaltet sich im letzteren Falle gröfstenteils in Blaus. (resp. Azulmins.); KCl, CO_2 und A.

Kaliumcyanid und Phosgen. Bei —10° bis —15° in wss. Lsg. in Rk. gebracht, resultieren aus den Ingredienzien unter starker Wärmeentwicklung Blaus. (Azulminsäure, KCl und K_2CO_3, in welche das Additionsprod. $(KN : CCl)_2>C : O$ spontan zerfällt. Der Vers. ist daher, um zu dem Carbonylcyanid $O : C(C \vdots N)_2$ zu gelangen, bei Ausschluſs von W. durchzuführen.

Das merkwürdigste Ergebnis der Arbeiten über das ungesättigte Kohlenstoffatom ist die Thatsache, daſs sich die Isonitrile mit groſser Energie mit Säurechloriden zu komplexen Molekülen vereinigen, die dann mit der gröfsten Leichtigkeit in umgekehrter Richtung zerfallen.

III. Die Chemie des Cyans. *Die Cyanätholine von Cloëz, d. h. die Äther der normalen Cyanäther $RO—C \vdots N$ existieren nicht.* Bei Wiederaufnahme der Verss. von CLOËZ, GAL, HOFMANN, PONOMAREFF, MULDER wurde vom Vf. zunächst konstatiert, daſs reines Bromcyan auf völlig alkoholfreies Natriumäthylat in absolut äth. Suspension gar nicht einwirkt. Dasselbe Verhalten zeigt Chlorcyan bei tagelangem Stehenlassen mit Natriumäthylat. In alkohol. Lsg. reagieren bei — 8° bis —10° Bromcyan oder Chlorcyan auf Natriumäthylat unter glatter Bildung von imidokohlensaurem Äthyl und Brom-, resp. Chlornatrium. Bei gewöhnlicher oder besser noch höherer Temperatur entsteht neben Imidokohlensäureäther (K. 138—140°, s. o.) in geringer Menge Äthylcyanurat (K. 155° bei 18 mm). Enthält der angewandte A W., so wird noch etwas Urethan gebildet.

Die Rk. erklärt sich dadurch, daſs durch Anlagerung von A. an die im Chlorcyan vorhandene dreifache Bindung sich zunächst das Zwischenprod. I. bildet, das

dann durch A. oder W. in die Körper II. und III. übergeführt wird. Zur Bildung des Äthylcyanurats verliert ein kleiner Teil des Zwischenprod. HCl, worauf sich der Rest $C_2H_5OC:N$ sofort zu cyanursaurem Äthyl polymerisiert.

I. $HN:C(Cl)OC_2H_5$ II. $(C_2H_5O)_2C:NH$ III. $(C_2H_5O)(H_2N)C:O$.

Bei der Überführung von Chlorcyan oder Bromcyan mittels Kaliumhydrat in Kaliumcyanat findet folgende Rk. statt:

$$C{-}X:N + 2KOH = \overset{X}{\underset{KO}{>}}C:NH + KOH = KOC:N + KX + H_2O$$

(X = Cl oder Br).

Bei der Zers. von Chlorcyan mit A. in kohlensaures Äthyl, Urethan, Chloräthyl und Salmiak bildet sich zuerst das Zwischenprod. IV., welches durch A. in den salzsauren Imidokohlensäureäther (V.) übergeführt wird, der in Urethan und Chloräthyl, resp. bei Ggw. von W. in Salmiak u. Äthylcarbonat gespalten wird.

IV. $(C_2H_5O)(Cl)C{=}NH$ V. $(C_2H_5O)_2C(Cl){-}NH_2$.

Beim Einleiten von Cl, resp. Br in alkoh. Blausäure bilden sich zunächst Chlorcyan, resp. Bromcyan und Halogenwasserstoff. Bei Zunahme des letzteren entsteht immer mehr von dem Imidoderivat $HN:CX_2$ (X = Cl oder Br), welches mit A. Halogenwasserstoff u. imidokohlensaures Äthylsalz $(C_2H_5O)_2CXNH_2$ bildet. Letzteres spaltet sich leicht in Urethan und Halogenäthyl. Bei fortgesetztem Einleiten von Cl oder Br wird ein Teil des A. zu halogensubstituierten Aldehyden oxydiert, die sich dann mit dem Urethan kondensieren.

Bei Einw. von Bromcyan auf wss. Natriumphenolat bei 20° entsteht *Imidophenylcarbonat*, $HN:C(OC_6H_5)_2$ (F. 54°, farbl. Nadeln aus Lg.) nach der Gleichung:

$$BrC:N + 2NaOC_6H_5 + H_2O = (C_6H_5O)BrC:N.Na + NaOC_6H_5 + H_2O =$$
$$(C_6H_5O)_2C:NH + NaBr + NaOH.$$

Ein kleiner Teil des Bromcyans wird durch die gebildete Natronlauge in Cyanat übergeführt.

Beim Erhitzen im Reagensrohr wird Imidophenylcarbonat glatt in Phenol und Phenylcyanurat gespalten:

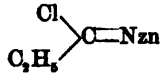
$$3(C_6H_5O)_2C:NH = 3C_6H_5.OH + 3C_6H_5OC:N = 3C_6H_5OH + [C_6H_5OCN]_3.$$

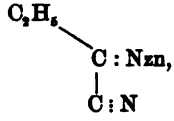
Bei Anwendung einer alkohol. Lg. resultiert neben dem Imidophenylcarbonat (Hauptprod.) noch Imidophenyläthylcarbonat. Es ist daher das von HOFMANN und OLSHAUSEN erhaltene cyanursaure Phenyl nicht durch Polymerisation primär gebildeten Phenylcyanats, sondern erst nachträglich aus Imidophenylcarbonat bei der Dest. entstanden.

Die Verss., die noch unbekannten *Äther* der normalen *Cyansäure* RO—C:N darzustellen, führten bis jetzt zu keinem positiven Resultate.

Die Anlagerung von Alkohol an das Cyan. Bei Ggw. von Alkalien gelang es leicht, an das Cyan N:C—C:N nach Belieben ein oder zwei Mol. A. anzulagern u. so cyanimidokohlensaures Äthyl, $C_2H_5O.C(C:N):NH$, resp. Diimidooxaläther, $[C_2H_5O.C:NH]_2$, zu erhalten.

Die Einwirkung von Zinkäthyl auf Cyan u. dessen Derivate. Die Umsetzungen von Chlorcyan und Zinkäthyl in Äthylcyanid und Chlorzink (GAL), ferner von Zinkäthyl und Cyan in Cyanzink und Äthylcyanid (E. FRANKLAND und GRAHAM) erklären sich nach Vf. durch Bildung der Zwischenprodd.:

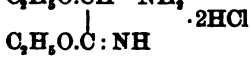


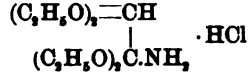


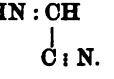
welche dann sofort in obige Prodd. weiter zerfallen. In ganz ähnlicher Weise erklärt sich die Zers. von Cyan durch W. oder Alkalien.

IV. Die Blausäure ist identisch mit Isocyanwasserstoff HN:C. *Darstellung von absolut reiner Blausäure.* Die Darstellung reiner Blausäure geschah nach den Angaben von GAUTIER und WÖHLER durch Erhitzen von Blutlaugensalz (500 g) mit Schwefels. (350 g konz. S. und 650 g W). Der Blausäuredampf wurde dann durch große $CaCl_2$-Röhren geleitet, und schließlich die so erhaltene wasserfreie Blausäure von einem Gehalt von Cyanammonium mittels P_2O_5 befreit. Diese reine *Blausäure*, HN : C (K. 25° korr., ganz im Dampf; F. —10° bis —12°) läßt sich ohne die geringste Veränderung Monate lang aufbewahren. Sie ist im Vergleich mit ihren Salzen und mit den Alkylisocyaniden ein sehr träger Körper, vereinigt sich bei niederer Temperatur nicht mit Chlor oder Salzsäure, reagiert bei —10° nicht mit Äthylhypochlorit.

Salzsaures Formimidoäthyl existiert nicht; die sogenannten Salze der Blausäure mit Halogenwasserstoff sind Derivate des Imidoformylcyanids HN : CH(C:N). Beim Einleiten von HCl in eine absolut äth. Lsg. von Blaus. und A. entsteht entgegen dem Befunde PINNER's kein einheitlicher Körper, sondern Mischkrystalle von salzs. Imidoformylcyaniddialkoholat (VI.) und von salzs. diäthoxy-o-amidoglyoxylsaurem Äthyl (VII.) nebst anderen Salzen.

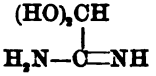
VI. 

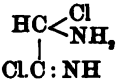
VII. 

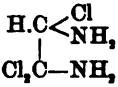
VIII. 

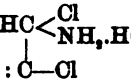
Ferner sind die von GAUTIER entdeckten halogenwasserstoffs. Salze der Blaus. nicht Salze des Imidoformylhaloids, sondern Additionsprodd. oder Salze des *Imidoformylcyanids* (VIII.), $C_2H_2N_2$ (F. 87°, K. 120—125°, wasserhelle, sehr flache Rhomboëder; ll. in W., A., Ä. etc.; in A. und Ä. bei —5° wl.; außerordentlich leicht flüchtig). Die wss. Lsg. von Imidoformylcyanid zersetzt sich sehr langsam in der Kälte, rasch bei 100° (Rohr) in ameisensaures Formamidin u. ameisens. Ammonium. Hierbei spaltet sich dasselbe wohl zunächst in Ammoniak u. Cyanformaldehyd (IX.), letzterer lagert Ammoniak an die Cyangruppe (X.), worauf dieses Zwischenprod. mit W. in Orthoameisens. u. Formamidin NH_2—CH : NH zerfällt.

IX.

X. 

XI. 

XII. 

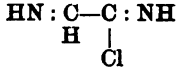
XIII. 

GAUTIER's Salz, $C_2N_2H_4.2HCl$, besitzt die Konstitution XI., und das von CLAISEN u. MATTHEWS und vom Vf. erhaltene Salz $H_3N_3C_3.3HCl$ die Konstitution XII. oder XIII.

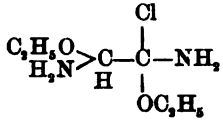
Bei Einw. von HCl auf Blaus. mit oder ohne A. bildet sich zunächst Imidoformylchlorid HN : CHCl, welches mit einem zweiten Mol. Blaus. das Imidchlorid

(XIV.) giebt. An dieses lagern sich ein oder zwei Mol. HCl, resp. reagiert dasselbe mit A. unter Bildung von XV. Bei Ggw. von viel A. kann das Zwischenprod. XIV. in die Körper XVI. u. XVII. übergeführt werden. Der Körper XVI. zerfällt leicht durch W. in Salmiak und Diäthoxyglyoxylsäureäther.

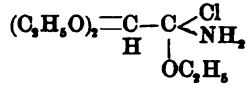
XIV.



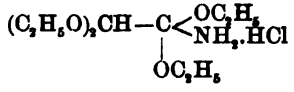
XV



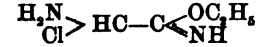
XVI.



XVII.



XIII.

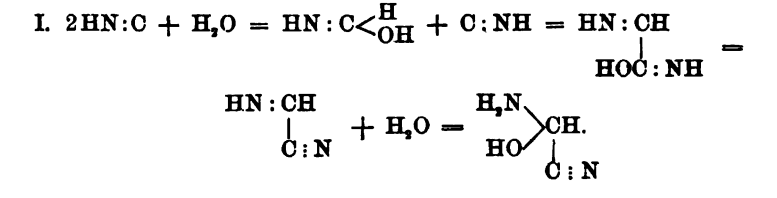


Pinner's Substanz besteht einfach aus Mischkrystallen des salzs. Imidoformylcyanids, HN : CH.C : N.3HCl, und der salzs. Salze XV., XVI., XVII. und XVIII. Diese Resultate lassen sich nur durch die Isocyanwasserstoffformel HN : C erklären, und ist Blaus. daher identisch mit Isocyanwasserstoff.

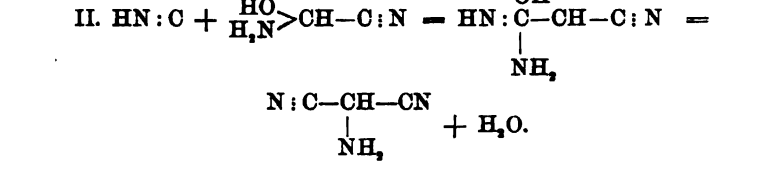
Die Isonitrile reagieren mit HCl unter Bildung von ganz analogen Salzen (XIX.) 2RNC.3HCl. Auch das merkwürdige Verhalten der Isonitrile gegen Essigs. (Bildung von Alkylformamid und Essigsäureanhydrid) läfst sich in ähnlicher Weise erklären.

Polymere Blausäure. Die Bildung der polymeren Blaus. (nach Wippermann Amidomalononitril) aus Blaus. bei Ggw. von wenig W. erklärt sich, wie folgt:

I.

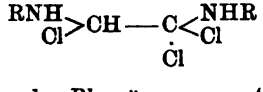


II.

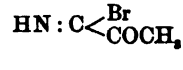


Beim Erhitzen (190—200°, Rohr) von Blaus. mit Essigsäureanhydrid resultiert *Diacetyldicyanid*, C_6H_6NO (F. 70°, Blättchen). Bromacetyl liefert mit Blaus. bei gewöhnlicher Temperatur (4 Wochen) ein gelbes Pulver (sehr hygroskopisch), wahrscheinlich Brenztraubensäureimidbromid (XX.):

XIX.



XX.



Verhalten der Blausäure gegen Aldehyde und Ketone. Bei Abwesenheit von W. reagiert wasserfreie Blaus. nicht mit Aldehyden u. Ketonen, dagegen bei Ggw. von Salzs., resp. von viel W. nach folgenden Rkk.:

$$\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OH\\X\end{matrix} + C:NH = \begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OH\\C:NH\\\dot{X}\end{matrix} = \begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OH\\C\vdots N\end{matrix} + XH.$$

Die Spaltung der so erhaltenen Cyanhydrine mit W., resp. mittels Alkalien in die Komponenten erklärt sich ebenfalls durch eine Anlagerung von Wasser an die Cyangruppe.

V. Schlufsbemerkungen. 1. *Die Hypothese der Tautomerie.* Die Annahme einer Tautomerie bei der Blaus., resp. deren Salze ist auf Grund der mitgeteilten Thatsachen ausgeschlossen. Es genügt zur Erklärung des Verhaltens einer organ. Verb. eine Formel vollständig, und ist noch keine Thatsache bekannt, welche beweist, dafs eine Substanz nicht eine ganz bestimmte Konstitution besitzt. Die Grundlage der Spekulationen über Tautomerie stützt sich auf die Nichtexistenz von Isomeren, welche vom Standpunkt der Strukturtheorie aus betrachtet existieren sollten. Es läfst sich nun nachweisen, warum diese Isomeren noch nicht aufgefunden worden sind. Wir haben nämlich noch keine Methoden, um organische Körper bei Abwesenheit von W., Alkalien und Säuren aufzubauen. Der Cyanwasserstoff mufs nun durch W. sehr leicht oder spontan in Isocyanwasserstoff übergeführt werden:

$$H.C\vdots N + H_2\dot{O} = \begin{matrix}H\\HO\end{matrix}\!>\!C:NH = H_2O + HN:C.$$

Wir haben noch keinen Grund, anzunehmen, dafs die Atome, resp. die Valenzen im Molekül beliebig ihre Plätze wechseln. Es giebt aufser Bewegung in der Mechanik auch Gleichgewichtszustände, und letztere erklären die vorhandenen Thatsachen in sehr einfacher Weise.

Die Isocyansäure, $HN:C:O$, der β-Ketobuttersäureäther, $CH_3—CO—CH_2.CO_2R$, der Cyanwasserstoff, $H.C\vdots N$, befinden sich in einem sehr unstabilen Gleichgewichtszustand, und müssen dieselben bei Ggw. von W., Säuren oder Alkalien spontan oder aufserordentlich leicht in $HO\vdots N$, $CH_3—C(OH)\!=\!CH—CO_2R$, $HN:C$ übergeführt werden. Dasselbe gilt für den Pyrazol- und den Benzolring. Die zweite Phtalsäure ist noch nicht aufgefunden worden, weil bei ihrer Synthese die Abwesenheit von W., Alkalien oder Säuren unbedingt notwendig ist, und müssen wir daher zum Aufbau solcher äufserst unstabiler Moleküle noch viel delikatere Methoden besitzen, als die gegenwärtigen.

2. *Die Polymerisation von ungesättigten Körpern.*

Die Bildung von Additionsprodd. mit Halogenen, Säurechloriden etc., die dann leicht, oft spontan, unter Abspaltung von Halogenwasserstoff und Wiederherstellung der doppelten Bindung zerfallen, scheint im allgemeinen den ungesättigten Körpern anzugehören. Bei diesen Rkk. werden die vorhandenen ungesättigten Gruppen gewissermafsen in den nascenten Zustand:

$$RN:C:,\ CH_3—\underset{|}{C}(OH)\!=\!\underset{|}{C}H—CO_2R,\ R\underset{|}{C}:\underset{|}{N}$$

übergeführt, d. h. im Moment der Abspaltung existieren die Valenzen frei, u. kann daher in diesem Zustand besonders leicht Polymerisation eintreten.

Nach Vf. scheinen überhaupt alle bei ungesättigten Körpern stattfindenden Polymerisationen auf dieser merkwürdigen Eigenschaft zu beruhen. Es kann durch eine Spur W., Alkali oder Halogenwasserstoff eine ungesättigte Substanz unter fortwährendem Anlagern und Abspalten dieser Reagenzien in den nascenten Zustand gebracht werden, wobei dann Kondensation u. Polymerisation eintritt (Polymerisation der Blausäure etc. beim Aufbewahren).

Zum Schutz gegen giftige und die Augen angreifende Substanzen benutzte Vf. einen mit Ventilen und langen Röhren versehenen Inhalationsapparat, ferner eine

Gletscherbrille mit klarem Glas, bei welcher mittels Gummiband und Schellack ein vollkommen luftdichter Schutz für die Augen hergestellt war. Chronische physiologische Wirkungen der Blausäure, wie sie GAUTIER beobachtete, wurden hierbei weder vom Vf., noch von IKUTA bemerkt. (LIEBIG's Ann. **367**. 303—59. 7/8. [27/6.] Chicago, U. S. A. Kent. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

M. C. Schuyten, *Neue Derivate von Phenyldimethylpyrazolon.* Während Antipyrin mit Salzen einwertiger Metalle (Alkalimetallen, Silber) keine Verbb. zu bilden scheint, konnten folgende Verbb. durch Mischen von wss. konz. Lgg. der Salze u. des Antipyrins leicht erhalten werden: *Zinkphenyldimethylpyrazolonchlorid*, $(C_{11}H_{12}N_2O)_2$. $ZnCl_2$, glänzende Schuppen, F. 156°; in h. W., A. u. Chlf. l. Das Zink wird durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium nicht gefällt.

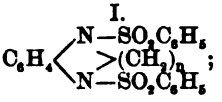
Kadmiumphenyldimethylpyrazolonjodid, $(C_{11}H_{12}N_2O)_2.CdJ_2$, fällt als pulveriger Nd. aus, der sich nach Wochen in kleine, weiße Nädelchen umwandelt. F. 132°. Rauchende HNO_3 scheidet kein Jod ab. — Eine Verb. des Antipyrins mit Goldchlorid konnte nicht dargestellt werden. (Chem.-Ztg. **19**. 1421—22. 7/8.) MEYER.

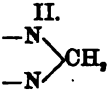
O. Hinsberg und **A. Strupler**, *Über Benzolsulfamide und gemischte sekundäre Amine. III.* Gemischte, sekundäre Basen lassen sich nach folgenden Gleichungen erhalten:

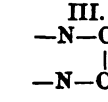
$$C_6H_5SO_2N<^{R}_{R} + R'Cl = C_6H_5SO_2N<^{R}_{R'} + KCl.$$

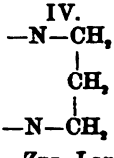
$$C_6H_5SO_2N<^{R}_{R'} + HCl + H_2O = C_6H_5SO_2OH + NH<^{R}_{R'}.HCl.$$

Diese Rkk. sind auch bei den folgenden Unterss. angewandt worden. Die Dibenzolsulfonderivate des o-m-p-Phenylendiamins sollen mit Alkylendibromiden, z. B. Methylenbromid, Äthylenbromid, Trimethylenbromid, Tetramethylenbromid in Rk. gebracht werden. Die Unters. der hierbei entstehenden Verbb. der allgemeinen Formel I soll ergeben, welche Verbb. überhaupt entstehen, und welche Verbb. die beständigsten sind von der Reihe II bis IV etc. — Es ergab sich, daß beim p-Phenylendiamin die beiden N-Atome sich durch $-CH_2-CH_2-$ nicht verknüpfen lassen (**93**. I. 26). Beim o-Phenylendiamin ist von den mit Methylen, Äthylen, Trimethylen sich bildenden Verbb., die durch Verknüpfung durch Äthylen entstandene die stabilste. Beim m-Phenylendiamin die N-Atome sich wahrscheinlich verbinden lassen. Weitere Verss. sollen unternommen werden.

I.  ;

II. 

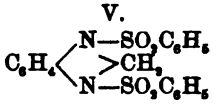
III. 

IV. 

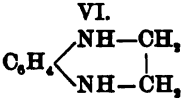
Dibenzolsulfonäthylamin, $C_6H_5SO_2NHCH_2-CH_2NHSO_2C_6H_5$. Zur Lg. von Benzolsulfamid (2 Mol.) in A. wird konz. KOH (2 Mol.) und Äthylenbromid (1 Mol.) zugefügt und bis zum Verdunsten des $C_2H_4Br_2$ erwärmt, der Verdampfungsrückstand mit HCl versetzt u. mit h. W. ausgekocht, wobei die swl. Dibenzolsulfonverb. zurückbleibt. Aus A. umkrystallisiert, farblose Nadeln, F. 168°, ll. in Alkali. — *Dibenzolsulfondiäthyläthylendiamin*, aus Dibenzolsulfonäthylendiamin, KOH und JC_2H_5, F. 152,5°, ll. in Eg., wl. in W. — *Diäthyläthylendiamin*, $C_2H_5NHCH_2CH_2NHC_2H_5$, beim Erhitzen des vorst. Prod. mit HCl auf 160° erhalten, K. 148—151°. — Chlorhydrat, farblose Nadeln. — *Dibenzolsulfon-o-phenylendiamin*, $C_6H_4<^{NHSO_2C_6H_5}_{NHSO_2C_6H_5}$, durch Schütteln von o-Phenylendiamin mit KOH u. Benzolsulfonchlorid entstanden, aus Eg. in feinen Nadeln, F. 186°, swl. in Wasser, erhalten. — *Tetrabenzolsulfon-o-*

phenylendiamin, $C_6H_4[N(SO_2C_6H_5)_2]_2$, F. 150—151°, beim längeren Erwärmen des monobenzolsulfonierten Prod. mit Sulfonchlorid und starker Sodalösung entstanden, durch konz. HCl in o-Phenylendiamin u. Benzolsulfos. gespalten. — *Dibenzolsulfonmethylenphenylendiamin* (V.), entsteht beim Erhitzen einer Lsg. von 12 g Dibenzolsulfonphenylendiamin in A. mit 1,5 g $NaOC_2H_5$ und 9 g Methylenjodid, aus Eg. umkrystallisiert, F. 147—148°, wl. in W. und A., ll. in h. Eg. Mit konz. HCl auf 160° erhitzt, vollständige Verharzung. — *Dibenzolsulfonäthylen-o-phenylendiamin*, in ähnlicher Weise mit Äthylenbromid erhalten, F. 180°. — *Äthylenphenylendiamin* (*Tetrahydrochinoxalin*) (VI.), durch Verseifen der entsprechenden Disulfonverb. erhalten,

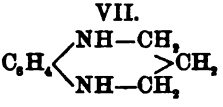
V.



VI.



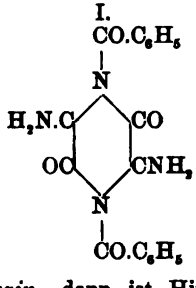
VII.



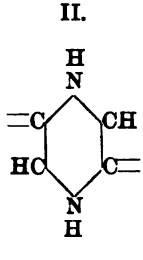
aus PAe. in Blättchen, F. 96—97°, krystallisierend. — *Dinitrosotetrahydrochinoxalin*, gelbe Nadeln, F. unter 168°. — *Dibenzolsulfontrimethylenphenylendiamin*, mit Trimethylenbromid gewonnen, aus Eg. farblose Krystalle, F. 204—205°. — *Trimethylendiamin* (VII.). Verseifung mit konz. HCl gelingt leicht bei 160°, bei höherer Temperatur Zersetzung. Die Base schmilzt bei 102°, K. 290—300°. Geruch erinnert an α-Naphtylamin. Beim Erwärmen einer Lsg. der Base in Bzl. mit Benzolsulfochlorid findet Rückverwandlung in das Dibenzolsulfonprod. statt. — Dinitrosoverb., F. 120°, giebt LIEBERMANN'sche Rk. — *Dibenzolsulfon-m-phenylendiamin*, entsteht wenig glatt beim Schütteln des Diamins mit überschüssiger NaOH und $1^1/_2$ Teilen Benzolsulfonchlorid. Aus A. und Eg. kryst., F. 194°. Beim Erwärmen des Na-Salzes in alkoh. Lsg. mit Äthylenbromid entsteht eine in Alkali unl. Verb., F. ca. 190—195°. — *Benzolsulfon-α-naphtylamin*, $C_6H_5SO_2NH.C_{10}H_7$, F. 163°. (LIEBIG's Ann. **287**. 220 bis 230. 6/7. [9/6.] Genf. Univ.-Lab.) HESSE.

L. Rügheimer, *Über Hippuroflavin*. Dem vor einiger Zeit (**89**. I. 46) dargestellten Hippuroflavin, $C_9H_5NO_2$, erteilt man am besten Formel V. Diese Verb. erscheint dann als Benzoylderivat eines Körpers $C_4H_2N_2O_2$, welcher zu einem Körper $C_4H_4N_2$ (II.) in derselben Beziehung steht, wie Chinon zum Bzl. Vf. nennt diese

I.



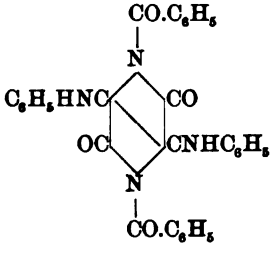
II.



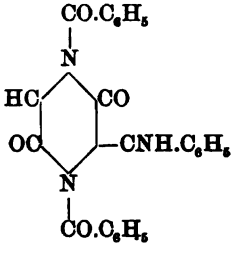
Verb. *Isopyrazin*, dann ist Hippuroflavin als dibenzoyliertes *Isopyrazinchinon* zu benennen. Das für die Chinone charakteristische Verhalten zu Basen, z. B. Rotfärbung mit alkoh. NH_3, tritt auch beim *Hippuroflavin* ein. Wie Chinon mit Anilin Anilidochinon bildet, so reagiert auch Hippuroflavin mit Anilin unter Bildung von *Hippuroflavindianilid* (III.). Unter Aufnahme von 1, bezw. 2 Mol. W. geht letzteres in eine einbasische und eine zweibasische S. über. Die zweibasische Säure ist symmetrische *Dibenzamidodianilidobernsteinsäure*, die einbasische deren Amidanhydrid. Die Spaltung des Hippuroflavindianilids tritt bei dieser Rk. da ein, wo die Carbonyle an die N-Atome gebunden sind. Bei der Rk. von Anilin mit Hippuroflavin bildet sich das Hippuroflavindianilid nicht als primäres Reaktionsprod., sondern intermediär

entsteht das farblose *Dihydrohippuroflavindianilid*, welches durch Verlust von 2H in das gelbe Hippuroflavindianilid übergeht. Ersteres steht zu letzterem in demselben Verhältnis wie Hydrochinon zu Chinon. Methylanilin, wie auch andere primäre Basen reagieren mit Hippuroflavin in analoger Weise wie Anilin. Dimethylanilin läfst sich nicht in Rk. bringen, ein Beweis, dafs die Basen durch Vermittelung von N an das Hippuroflavin gebunden sind. Das Dihydrohippuroflavindianilid geht unter Abspaltung von 1 Mol. Anilin in *Hippuroflavinmonanilid* (IV.) über.

III.



IV.



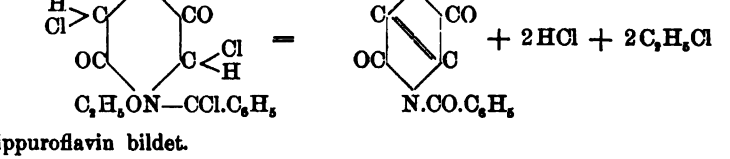
Alle Amine, auch NH_3, bilden mit Hippuroflavin analoge Verbb., wie das Dihydrohippuroflavindianilid. Während aber aus dem Dihydrohippuroflavindiamid und dem Dihydrohippuroflavinbismethylanilid die entsprechenden Diderivate, Hippuroflavindiamid und Hippuroflavinbismethylanilid erhalten werden können, entstehen aus den mit den Homologen des Anilins erhaltenen Verbb. diese Verbb. nicht. Aus Dihydrohippuroflavindi-p-toluid und Dihydrohippuroflavin-o-toluid entstehen nur die dem Hippuroflavinmonoanilid entsprechenden Monoderivate. Diese Rkk. werden durch die Konstitutionsformeln nicht erklärt. — Der mit den Basen verbundene Atomkomplex hat einen stark elektronegativen Einfluſs, so daſs selbst Verbb. mit zwei Amidgruppen, wie z. B. der Körper von der Konstitution I., mehr den Charakter einer S., als den einer Base zeigt.

Eine weitere Analogie mit den Chinonen zeigt das Hippuroflavin darin, daſs es mit Phenol eine leicht zersetzliche Verb. $C_{18}H_{10}N_2O_4.2C_6H_5OH$ bildet. — Das Hippuroflavin entsteht bei der Einw. von PCl_5 auf Hippursäureester. Dieselbe geht zunächst in der Weise vor sich, daſs nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CO.NH.CH_2COOC_2H_5 + 2PCl_5 = POCl_3 + PCl_3 + 2HCl + C_6H_5C.Cl : N.CH.ClCOOC_2H_5$$

ein Zwischenprod. entsteht, aus welchem sich dann nach der Gleichung:

V.



das Hippuroflavin bildet.

Hippuroflavin (Dibenzoylisopyrazinchinon), $C_{18}H_{10}N_2O_4$. 50—60 g Hippursäureäthylester werden mit der doppelten Menge PCl_5 am Rückflufskühler vorsichtig erwärmt. Der erkaltete Krystallbrei wird im Rohr auf 140° (8 Stdn.) erhitzt, in A. eingetragen und das Ungel. mehrmals mit A. gewaschen und aus h. Eg. oder Nitrobenzol umkrystallisiert. Gelbe, kurze Nadeln, welche bei 300° noch nicht schm. unl. in NaOH. Beim Erhitzen desselben mit konz. HCl bildet sich Benzoës., des-

gleichen mit HNO_3 und $KMnO_4$. Durch Einw. von Zinkstaub und Eg. entsteht ein Gemenge von Körpern, aus welchen eine in farblosen Nadeln krystallisierende Verb. isoliert wurde, die nicht weiter unters. wurde. — *Hippuroflavindiphenol*, $C_{18}H_{10}N_2O_4 \cdot 2C_6H_5OH$, farblose Nadeln, ohne bestimmten F., ll. in Bzl., swl. in Ä. — *Dihydrohippuroflavindianilid*, $C_{30}H_{24}N_4O_4$, beim Erwärmen einer Lsg. von Hippuroflavin in Eg. mit Anilin, weiſse Nadeln, F. 158—160°. — *Hippuroflavindianilid*, $C_{30}H_{22}N_4O_4$ (III.), aus sd. A. kryst., gelbe Nadeln, F. 235°, swl. in A., Bzl., Eg., l. in Alkalien. — *Einwirkung der Alkalien auf Hippuroflavindianilid. Dibenzamidodianilidobernsteinsäure und deren Amidanhydrid.* 0,5 g des Dianilids werden mit 6—6½ ccm konz. Kalilauge ($10KOH + 25H_2O$) erhitzt. Die schlieſslich entstandene gelbe Fl. erstarrt beim Abkühlen zu feinen Nadeln. Die Dibenzamidodianilidobernsteinsäure wird mit Hilfe des swl. Ca-Salzes isoliert, aus verd. A. in blätterigen Krystallen, F. 221—222°, erhalten. — Ca-Salz, swl. in W. — Amidanhydrid, $C_{30}H_{24}N_4O_5$, ll. in A., F. 226—227°. — *Hippuroflavinmonoanilid*, $C_{24}H_{17}N_3O_4$, gelbe Nadeln, F. 189 bis 192°, unl. in Wasser, ll. in A. und Benzol. — *Dihydrohippuroflavinbismethylanilid*, $C_{32}H_{28}N_4O_4$, F. 238°. — *Hippuroflavindimethylanilid*, $C_{32}H_{26}N_4O_4$, Nadeln, F. 233 bis 234°, wl. in A. — *Dihydrohippuroflavindi-o-toluid*, $C_{32}H_{28}N_4O_4$, farblos, lösl. in alkoh. KOH, wird durch W. wieder abgeschieden, F. 235—238° (Zers.). — *Hippuroflavinmono-o-toluid*, $C_{25}H_{19}N_3O_4$, ll. in w. A. u. Bzl., gelbe Nadeln, F. 208—209°. — *Hippuroflavin-p-toluid*, derbe Nadeln, F. 246°. — *Hippuroflavinmonoxylid*, $C_{26}H_{21}N_3O_4$, gelbe Nadeln, F. 223—225°, ll. in w. A. und Bzl. — *Dihydrohippuroflavindiamid.* Beim Übergieſsen von Hippuroflavin mit konz. wss. oder alkoh. NH_3 entsteht Rotfärbung der Lsg., in welcher sich Nadeln oder Säulen des farblosen Produktes befinden, F. 240°. — *Hippuroflavindiamid*, $C_{18}H_{14}N_4O_4$ (I.), Nadeln, F. 237—238°, sll. in h. A., l. in Ä., wl. in Bzl. — *Benzamidoglykolsäureester (Oxyhippursäureester)*, $C_6H_5CO.NH.CH(OH).COOC_2H_5$. Gieſst man die bei Darst. des Hippuroflavins durch Einw. von PCl_5 auf Hippursäureester erhaltene Lsg. in Eis, so erhält man Krystalle, welche durch Umkrystallisation aus h. Bzl. in Krystallwarzen, F. 108—109°, aus Ä. mit F. 114—115° gewonnen wurde. Die Entstehung dieser Verb. ist erklärend für den oben dargelegten Verlauf der Rk. (Liebig's Ann. **287**. 50—97. 6/7. [16/5.] Kiel. Univ.-Lab.) Hesse.

L. Claisen, *Einige Bemerkungen und Beobachtungen über das Formanilid und seine Derivate.* In einer der ersten Mitteilungen über die Oxymethylenketone (**90**. I. 255; **94**. II. 778) äuſserte Vf. die Vermutung, daſs das Formanilid das Oxymethylenanilin, $C_6H_5.N{=}CH.OH$, sei. Vf. weist nun auf folgende zwei Thatsachen hin, welche gegen diese Auffassung sprechen. 1. Die Alkalisalze der wahren Oxymethylenverbb. liefern mit Alkyljodiden O-Alkylderivate, und sollte demnach das Natriumformanilid mit Alkyljodiden ebenfalls O-Alkyläther bilden, z. B.:

$$C_6H_5.N{=}CH.ONa + JC_2H_5 = C_6H_5.N{=}CH.OC_2H_5 + NaJ;$$

letzteres ist aber nicht der Fall.

2. Bei den Oxymethylenverbb. sd. die Äthyläther höher, als die Muttersubstanzen, während gerade umgekehrt Formanilid (K. 294°) um 82° höher sd., als der O-Äthyläther (K. 212°).

Die Darstellung von *O-Äthylformanilid (Äthoxymethylenanilin)*, $C_6H_5.N{=}CH.OC_2H_5$ (K. 212°; D^{15}. 1,09, wasserhelle Fl. von angenehm aromatischem Geruch; sinkt in W. unter und erstarrt damit nach mehreren Tagen zu krystallin. Diphenylformamidin) geschieht durch 8—9-stünd. Kochen von Anilin (45 g) und Äthylorthoformiat (75 g), wobei zunächst Diphenylformamidin gebildet wird, welches dann beim weiteren Kochen durch ein zweites Mol. Orthoameisenäther in zwei Mol. Äthoxymethylenanilin zerlegt wird:

I.

$$2C_6H_5.NH_2 + (C_2H_5O)_3.CH = C_6H_5.N{=}CH.NH.C_6H_5 + 3C_2H_5OH.$$

II.

$$\begin{array}{l} C_6H_5{-}N{=}CH \\ \quad\quad\;\; | \\ C_6H_5{-}N \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; H \end{array} + \begin{array}{l} OC_2H_5 \\ | \\ CH.OC_2H_5 \\ | \\ OC_2H_5 \end{array} = C_6H_5.N{=}CH.OC_2H_5 +$$

$$C_6H_5.N{=}CH.OC_2H_5 + HO.C_2H_5.$$

Auf Formanilid wirkt Orthoameisenäther beim Kochen erst nach Zusatz von etwas Anilinchlorhydrat (3 g auf 100 g Formanilid), worauf dann unter Abspaltung von A. Äthoxymethylenanilin gebildet wird:

I.

$$C_6H_5.NH.CH\boxed{O} + \boxed{\begin{array}{l} C_2H_5O \\ C_2H_5O \end{array}}{>}CH.OC_2H_5 = C_6H_5.NH.CH(OC_2H_5)_2 + OCH.OC_2H_5.$$

II.

$$C_6H_5.NH.CH(OC_2H_5)_2 = C_6H_5.N{=}CH.OC_2H_5 + C_2H_5.OH.$$

Das *Diphenylformamidin (Methenyl-bis-anilin)*, $C_6H_5.N{=}CH{-}NH.C_6H_5$ (F. 138 bis 139°), resp. dessen *salzsaures Salz* (glänzende Nadeln) wird am leichtesten und quantitativ erhalten, indem man festes Anilinchlorhydrat (1 Mol.) in dem doppelten Gewicht A. löst und 1 Mol. freies Anilin und 1 Mol. Orthoameisenäther hinzufügt. Ohne erwärmen zu müssen, ist nach kurzer Zeit die Fl. zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Die Umsetzung entspricht der Gleichung:

$$C_6H_5.NH_2 + (C_2H_5O)_3CH + (C_6H_5.NH_2).HCl =$$
$$(C_6H_5.N : CH.NH.C_6H_5).HCl + 3C_2H_5OH.$$

Bei Einw. von Natrium oder Natriumäthylat auf ein Gemenge von Anilin und Ameisenäther erhält man in glatter Rk. *Natriumformanilid* nach den Gleichungen:

$$C_6H_5.NH_2 + NaOC_2H_5 + CHO.OC_2H_5 = C_6H_5.NNa.CHO + 2C_2H_5OH.$$
$$C_6H_5.NH_2 + Na + CHO.OC_2H_5 = C_6H_5.NNa.CHO + H + C_2H_5OH.$$

Ganz entsprechend gewinnt man *Formylphenylhydrazin* durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Phenylhydrazin und Ameisenäther, nur nimmt man hier zur Lsg. des Phenylhydrazins mehr Ä. (fünffaches Gewicht, statt das doppelte). (LIEBIG's Ann. **287**. 360—71. 7/8. Aachen. Org. Lab. d. Techn. Hochsch.) WACHTER.

Emil Erlenmeyer, *Zur Geschichte der isomeren Bromzimmtsäuren und Zimmtsäuren.* In der Absicht, Isozimmts. darzustellen, stellte Vf. eine Reihe von Verss. an, das Brom in der β-Bromzimmts. GLASER's durch Wasserstoff zu ersetzen. In alkoh. Lsg. sollte sich diese Rk. nach der Gleichung:

$$(C_6H_5.CH{=}CHBrCOOH)_2 + Zn_2 = ZnBr_2 + (C_6H_5.CH{=}CH.COO)_2Z$$

bewerkstelligen lassen. — *Darstellung von Isozimmtsäure aus der β-Bromzimmtsäure Glaser's.* Bei Zusatz von Zinkstaub zu einer alkoh. Lsg. der β-Bromzimmts. findet bald Erwärmung statt, und nach kurzer Zeit läſst sich Br durch $AgNO_3$ nachweisen. Nach dem Stehen im Dunkeln (mehrere Tage) wird die Fl. filtriert, mit Na_2CO_3 übersättigt, A. verjagt und abgesaugt. Der Rückstand wurde nochmals mit Sodalsg. gewaschen. Bei der fraktionierten Fällung der beiden Laugen mit H_2SO_4 wurde erst Zimmts., dann bei tropfenweisem Zusatz der S. eine erst ölige, dann krystallinisch erstarrende S., F. 38—39°, gefällt. Durch Umkrystallisation aus PAe. oder W. wurde die S. krystallisiert, F. 43,5—46°, resp. 42°, erhalten. Obwohl diese Säure in ihren

Eigenschaften als mit der von LIEBERMANN entdeckten natürlichen Isozimmts. identisch erschien, erwies sich dieselbe durch ihre krystallographischen Eigenschaften: Krystallsystem monoklin, a : b : c = 1,146 : 1 : 2,344, β = 79° 59′, als eine neue, vierte Zimmtsäure, welche sich sowohl in Allo-, wie in gewöhnliche Zimmtsäure verwandeln läfst.

Beschreibung einiger Versuche der Reduktion von β-Bromzimmtsäure Glaser's und anschliefsend ein Reduktionsversuch der α-Bromzimmtsäure. Dieser Abschnitt enthält die eingehende Beschreibung mehrerer Reduktionsverss., bei denen wechselnde Mengen der verschiedenen SS. erhalten wurden. — Die Reduktion der α-Säure geht schwieriger, es wurde teils bromhaltige S. zurückerhalten, teils Zimmts., F. 133°, gewonnen. — *Umwandlung der künstlichen Isozimmtsäure in Allozimmtsäure.* Bei einem Reduktionsversuche wurde nicht wie früher Zimmts. und Isozimmts., sondern direkt Allozimmts. erhalten, welche durch krystallographische Messungen mit LIEBERMANN's S. identifiziert wurde. — Ca-Salz verlor Krystallwasser erst bei 125° (LIEBERMANN giebt 90° an). Beim Vers., das Ca-Salz der Isozimmts. darzustellen, wurde dieselbe während des Wägens schon in Allos. verwandelt. Bei der Darst. des Anilinsalzes der künstlichen Isozimmts. ergab sich, dafs dieselbe durch Einw. des Anilins erst in Allosäure übergeht und diese dann mit Anilin das nadelförmige saure Salz $C_6H_7N(C_9H_8O_2)$, F. 83°, von LIEBERMANN bildet. Weder von der natürlichen, noch von der künstlichen Isozimmts. existiert also ein Anilinsalz.

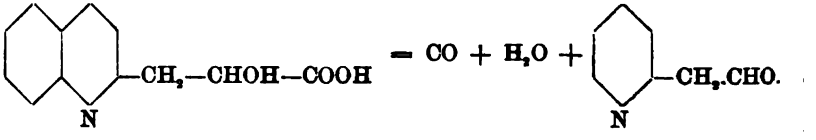
Umwandlung der künstlichen Isozimmtsäure und der Allozimmtsäure in gewöhnliche Zimmtsäure. Die nach LIEBERMANN (**90**. I. 678) vorgenommene Umwandlung der Isozimmts. erfolgte vollständig. Bei Einw. von konz. H_2SO_4 auf künstliche und natürliche Allozimmtsäure wurden neben einem Harz 40—42% Krystalle vom F. 130—132° erhalten. Das Harz wurde mit Sodalsg. behandelt, die Lsg. mit H_2SO_4 versetzt und mit Ä. extrahiert. Dabei wurde eine kryst. M., F. 105—106°, erhalten, welche nicht weiter unters. wurde. — *Umwandlung der Allozimmtsäure in Isozimmtsäure.* Dieselbe gelang unter Einfluſs von Bromzink. — *Die beiden β-Bromzimmtsäuren aus Phenylpropiolsäure u. Bromwasserstoff.* Vf. bestätigt die Resultate von MICHAEL u. BROWNE, welche durch Einw. von HBr auf Phenylpropiols. direkt zwei β-Bromzimmtsäuren, F. 158,5° und F. 133—134°, erhielten. Die von MICHAEL und BROWNE angegebene Trennungsmethode mittels der Ba-Salze wurde als die beste erkannt. Die höher schm. S. wurde stets in überwiegender Menge erhalten. — Die wahren β-Bromzimmtsäuren wurden gleichfalls auf ihr Verhalten bei der Reduktion untersucht. — Durch Erhitzen der bei 160° schm. β-Bromzimmts. auf 164° (Rohr) wurde unter Entw. von HBr und CO_2 mehr als die Hälfte der S. in die niedriger schm. S. verwandelt. Die β-Bromzimmtsäuren zeigen also das umgekehrte Schmelzpunktsverhältnis, wie die α-Säuren. Bei den ersteren entspricht die höher schm., bei letzteren die niedriger schm. der Allo-, resp. Isozimmts. Durch Erhitzen gehen beide in die der gewöhnlichen Zimmts. entsprechende Modifikation über.

Schlufsbemerkungen. Nicht nur die von GLASER als α-Bromzimmts. bezeichnete, sondern auch die β-Bromzimmts. GLASER's enthält das Br-Atom in der α-Stellung. — Auch bei der Addition von Halogenwasserstoff an α-β-dreifach gebundene C-Atome in Carbonss. tritt das Halogenatom an die β-Stellung, H an die α-Stellung. — Man mufs die Existenz von vier raumisomeren Phenylakrylss. annehmen. Vf. deutet folgende Formeln für dieselben an:

Bei den beiden letzten Formeln wäre an den beiden C-Atomen noch je eine freie Affinität vorhanden. (LIEBIG's Ann. **287**. 1—25. 6/7.) HESSE.

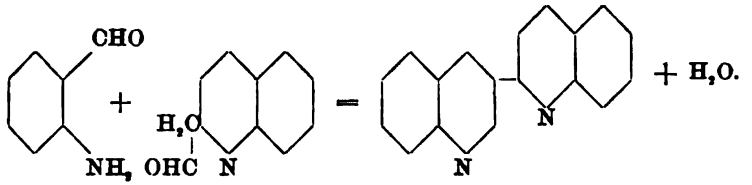
Alfred Einhorn und **Penoyer Sherman**, *Über einige im Pyridinkern substituierte Chinolinderivate.* Aus der Py-1-Chinolylakryls. wurden die Py-1-Chinolylpropions., die entsprechende Glycerins. u. der Py-1-Chinolylpropylalkohol dargestellt. Aus Chinolyl-α-milchs. wurde durch deren Oxydationsprod., den Chinolylessigsäurealdehyd, die Py-1-Chinolylessigs. und das Py-1-Py-2-Dichinolyl gewonnen. Letzteres erwies sich als identisch mit WEIDEL's α-Dichinolin, welches später von WEIDEL und STRACHE als *Py-α-Py-α-Dichinolyl* bezeichnet worden ist. — *Py-1-Chinolylacrylsäure.* 50 g Chinaldinchloralkondensationsprod. wurde in kleinen Teilen zu 250 g einer 20%igen alkoh. Kalilösung gegeben. Die abfiltrierte Lsg. scheidet nach 24 Stdn. die Hauptmenge des chinolylacrylsauren Kaliums aus. — Ba-Salz, $C_{24}H_{16}N_2O_4Ba + 2H_2O$, weifse Nadeln. — Äthylester, glänzende Nadeln, F. 73°. — Amid, $C_9H_6N\cdot CH{=}CH.CONH_2$, farblose Nadeln, F. 175—176°, ll. in w. A. und Bzl. Das Amid bildet mit SS. Salze. — *Py-1-Chinolylpropionsäure* (I.) entsteht bei der Reduktion der Akryls. mit Natriumamalgam oder Sn und HCl, fettglänzende Blättchen, F. 120 bis 123°, ll. in A., Ä., Chlf. u. Aceton, unl. in W. u. Lg. — Ca-Salz, $C_{24}H_{20}N_2O_4Ca$, sternförmig gruppierte Nadeln, fast unl. in allen Lösungsmitteln. — Pt-Doppelsalz, F. 197° (Zers.). — Amid, aus Bzl. farblose Nadeln, F. 149—150°, ll. in h. W., A., Bzl., unl. in PAe. — *Py-1-Chinolylpropylalkohol* bildet sich bei der weitergehenden Reduktion der Chinolylacryls. aus der intermediär gebildeten Propiona. Der Chinolylpropylalkohol kryst. aus PAe. in glasglänzenden Nadeln, F. 115°, wl. in h. W., in h. A., Bzl., Chlf.

Py-1-Chinolylglycerinsäure (II.). Zu einer auf 0° abgekühlten Lsg. von 5 g Chinolylakryls. in $^1/_2$ l W. wurden unter Umrühren 800 ccm $^1/_2$%iger Kaliumpermanganatlsg. gesetzt. Bei Temperaturerhöhung bilden sich als Nebenprodd. Chinolylakrylsäure, Chinaldins., welche durch Extrahieren mit absol. A., in welchem die Glycerins. unl. ist, entfernt werden. Aus verd. A. umkrystallisiert, wird die Glycerins. in kleinen Blättchen, $C_{12}H_{11}NO_4 + 3H_2O$, F. 100—150° (Zers.), erhalten. Die S. ist unl. in A., Bzl., Chlf., Ä., wl. in h. W.. reduziert ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. — Aurochlorid, gelbe Prismen, F. 174°. — Ba-Salz, $C_{24}H_{20}N_2O_8Ba$, pulverförmig. — Äthylester, aus Bzl. in fettglänzenden Blättchen krystallisierend, F. 107—108°, ll. in A. und Ä., wl. in Lg. — Methylester, kleine Schuppen, F. 140—141°, wl. in Bzl. u. Lg., ll. in A. — *Py-1-Chinolylessigsäure.* Der Chinolylessigsäurealdehyd wurde von **Carlier** durch Elektrolyse von chinolyl-α-milchsaurem Na dargestellt. Die beste Methode besteht aber darin, dafs 5 g dieses Na-Salzes mit 50 ccm konz. H_2SO_4 15 Min. auf 100—110° erhitzt werden. Der Aldehyd entsteht dann nach der Gleichung:

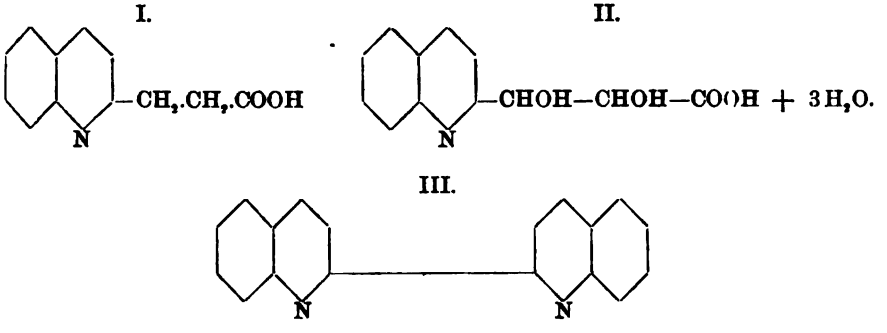


Durch Oxydation des Aldehyds mit feuchtem Silberoxyd wird dann die *Chinolylessigsäure* erhalten. Direkt erhält man diese S. durch Oxydation von chinolylmilchsaurem Na mit $4^1/_2$%iger Permanganatlsg. unter schliefslichem Erwärmen. Aus Methylalkohol krystallisiert die S. in kleinen Prismen, F. 274—275°. Durch trockene Destillation des Ag-Salzes entsteht *Chinolin*, welches durch das Pikrat, F. 202°, und Dichromat, F. 164—167°, identifiziert wurde. Das erwartete Chinaldin entsteht nicht. — Methylester, F. 72°. — Äthylester, glänzende Tafeln aus Lg., F. 67°.

Py-1-Py-2-Dichinolyl entsteht durch Kondensation von Chinolylessigsäurealdehyd und o-Anilidobenzaldehyd nach der Gleichung:



Aus absol. A. wurde das Dichinolyl in glänzenden Blättchen, F. 175,5°, erhalten. — Chlorhydrat, $C_{18}H_{12}N_2.2HCl + 4H_2O$, weifse Nadeln, verwandelt sich beim Trocknen unter Verlust von H_2O und HCl in das basische Chlorhydrat, $C_{18}H_{12}N_2.HCl$. — Goldchloriddoppelsalz, wl. feine Nadeln, F. 248°. — Sulfat, weifses Pulver, Pfeffergeschmack. — Jodmethylat, glänzende Prismen, F. 286°. — Dieses Dichinolyl stimmt in seiner Eigenschaft mit dem von WEIDEL erhaltenen α-Dichinolin (resp. Py-α-Py-α-Dichinolyl) so sehr überein, dafs die Identität beider Produkte zweifellos ist. (In einer Tabelle geben Vff. eine genaue Vergleichsübersicht der Eigenschaften



beider Verbb.) Die krystallographischen Messungen der beiden Verbb. ergaben das gleiche Resultat. Aus der glatten Synthese des Dichinolyls ergiebt sich, dafs dasselbe u. also auch das von WEIDEL dargestellte Prod. nicht die von WEIDEL u. STRACHE aus der Oxydation zu Kyklothaustrins. und weiter zu Anthranils. und Chinaldins. hergeleitete Formel III., sondern die oben angegebene Konstitution besitzen mufs. (LIEBIG's Ann. **287**. 26—49. 6/7. München. Lab. d. Akad. d. Wiss.) HESSE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Em. Bourquelot, *Maltase und die alkoholische Gärung der Maltose.* Die Publikationen von E. FISCHER über den Einfluſs der Konfiguration auf die Wirkung der Enzyme (**94**. II. 360; **95**. I. 389) geben dem Vf. Veranlassung, ein Resumé derjenigen Arbeiten zusammenzustellen, welche die Chemie der Enzyme, insbesondere der Maltase, betreffen. Diese Zusammenstellung beginnt mit der Entdeckung der Maltose durch DUBRUNFAUT (1847) und ihre Zerlegung durch enzymatische Vorgänge, wie sie sich innerhalb u. aufserhalb des tierischen Organismus vollziehen. Bis zum Jahre 1884 war die Frage des Verhaltens der Maltose vom Standpunkte der Tierphysiologie aus betrachtet worden, von da an wurden Verss. gemacht, welche niederen Organismen pflanzlicher Art aus Stärke Maltose zu erzeugen vermögen. Vf. selbst war an diesen Arbeiten beteiligt, indem er das Verhalten des Aspergillus niger aut Stärke studierte, wobei es sich ergab, dafs der Pilz Invertin secerniert und daher Rohrzucker spaltet. Ersetzt man letzteren durch Maltose, so wird auch diese hydrolysiert, woraus auf die Abspaltung von Maltase durch diesen Pilz geschlossen wird.

Es gelingt, aus der Kultur durch W. das Enzym auszuziehen u. durch A. aus seiner Lsg. zu fällen. — Das Penicillium glaucum lieferte die gleichen Ergebnisse. Die weiteren Arbeiten (**83**. 809; **85**. 531. 682; **86**. 10. 931) führten Vf. zu dem Schlusse, daſs die Hefe, sobald sie in einer Lsg. Maltose vorfindet, ein Enzym abscheidet, welches die Maltose hydrolysiert; sie bewirkt die alkoh. Gärung des Spaltungsprod. (Glykose) je nach ihrer Produktion, u. daher kommt es, daſs man die Ggw. der Glykose in der gärenden Fl. mitunter nicht entdecken kann. Wahrscheinlich vollzieht sich der nämliche Vorgang bei der Milchsäuregärung der Maltose und bei der Aufzehrung dieser Zuckerart nach Injektion ins Blut. DUBOURG (Unters. über die Amylase des Harns, Thèse pour le doctor. des Sc. Paris 1889) hat durch seine Verss. die letztere Annahme des Vfs. bestätigen können. Im Speichel, im Pankreassaft, im Blutserum muſs man neben der Amylase auch die Ggw. von Maltase annehmen. (J. Pharm. Chim. [6.] **2**. 97—105. 1/8.) PROSKAUER.

Oskar Bernheimer, *Beiträge zur Kenntnis reiner Weinhefen.* Vf. hat die bei der Gewinnung einiger österreichischer Weine thätigen Hefearten studiert, um zu erfahren, ob die verschiedenen Hefen derartige Unterschiede in ihrer Gärthätigkeit aufweisen, daſs sie bei der Auswahl für die Praxis bestimmend wirken. Die Hefen wurden vor ihrer Aussaat von Bakterien, Schimmel- und Kahmpilzen befreit u. ihre eigentliche Reinkultur nach dem HANSEN'schen Prinzip angelegt. Der zu den Verss. verwendete Most, der stets mit einer gleichen Anzahl von Zellen geimpft wurde, enthielt in 100 ccm 16,2 g Zucker u. 0,33% S (als Weins.) berechnet. Nachfolgende Tabelle zeigt die Gärungszeiten und Gesamtkohlensäureproduktion aus 150 ccm Most, ferner die in 100 ccm Wein gebildete Menge A. Die Resultate bestätigen das von WORTMANN (**95**. I. 70. 937) aufgestellte Gesetz, daſs Hefen mit kürzester Gärdauer die geringsten Alkoholmengen liefern und umgekehrt, zwar nicht in allen Fällen (z. B. Rheingauerhefe), aber sie stimmen damit überein, daſs in keinem einzigen Falle die von der Theorie geforderte Alkoholmenge (8,27 %) produziert wurde. Rechnet man, daſs 5% des vorhandenen Zuckers von der Hefe zu ihrer eigenen Ernährung verwendet werden, so stellt sich die von der Theorie geforderte Alkoholmenge auf 7,86%; dieser Zahl nähern sich die gefundenen (Burgunderhefe ausgenommen) so ziemlich. Das Verhältnis von Alkohol (100) zu Glycerin schwankt von 8,3—11,8.

Hefeart	Dauer der Gärung	CO_2 aus 150 ccm Most entwickelt Gramme	Alkohol. Gewichts-prozente	Glycerin in 100 ccm des erzeugten Weines
Vöslau-Riesling	22	11,26	7,40	0,7824
Rhein-Riesling I.	25	11,44	7,33	0,6868
„ „ II.	27	11,49	7,40	0,6932
Ruländer I.	22	11,76	7,47	0,8803
„ II.	25	11,39	7,60	0,6816
„ III.	26	11,48	7,40	0,6890
Muskat I.	25	11,49	7,40	0,6588
„ II.	29	11,56	7,53	0,7028
Semillon I.	23	11,89	7,40	0,6896
„ II.	22	11,51	7,57	0,6298
Traminer	24	11,37	7,40	0,7824
Burgunder	27	11,39	6,93	0,6724
Vöslauer	29	11,48	7,33	0,6561
Rheingauer	19	11,28	7,73	0,4404

Infolge der im vorigen Herbst herrschenden ungünstigen Verhältnisse fielen die in der Praxis ausgeführten Verss. mit Reinhefen nicht entscheidend aus, doch zeigen

dieselben immerhin, daſs die Reform der Trauben- und Obstweinbereitung nicht unmerkliche Änderung sowohl im Geschmack, als auch in der Zus. der Gärprodukte hervorbringt. Ribolamost, ein im landwirtschaftl. Casino Perschlingthal mit Reinkulturhefe angesetzter Most, desgleichen Äpfelmoste ergaben Weine folgender Zus.:

A. *Traubenweine.*

	Ribolamost			Landw. Casino Perschling		Wilfersdorfer Most	
	Ohne Reinhefe	Mit Rieslingreinhefe	Muskatreinhefe	Ohne Reinhefe	Rheingauerhefe	Ohne Reinhefe	Ruländer Reinhefe
Alkohol, Gewichtsprozente	9,64	10,08	9,57	7,13	7,60	8,14	10,00
	g	g	g	g	g	g	g
Extrakt in 100 ccm Wein	1,9546	1,9936	2,051	1,966	1,72	—	—
Asche in 100 ccm Wein	1,838	0,1800	0,1864	0,152	0,132	—	—
Zucker in 100 ccm Wein	0,128	0,208	0,281	0,0965	0,0844	0,0845	0,0978
Glycerin in 100 ccm Wein	0,8228	0,6603	0,7559	0,697	0,589	0,4492	0,5024
Freie S. in 100 ccm Wein	0,728	0,654	0,597	0,6953	0,6298	0,605	0,515
Flüchtige S. in 100 ccm Wein	0,068	0,052	0,056	0,0314	0,0274	—	—
Nicht flüchtige Säure in 100 ccm Wein	0,643	0,589	0,527	—	—	—	—
Auf 100 g A.: Glycerin .	8,54	6,55	7,90	9,78	7,78	5,5	5,02

Bei der Gärung des Wilfersdorfer Mostes erwies sich die Ruländer Hefe bedeutend stärker in der Alkohol- und Glycerinbildung, als die wilde Hefe, trotzdem die nahezu gleiche minimale Menge unvergorenen Zuckers konstatiert wurde.

B. *Obstweine.*

	Pettau Steiermark		Vom Vf. angesetzter Äpfelmost			Cibebenauszug	
	Ohne Reinhefe	Mit Rheingau-Reinhefe	Ohne Reinhefe	Muskat-Reinhefe	Rheingau-Reinhefe	Rotwein-Reinhefe	Weifswein-Reinhefe
Alkohol, Gewichtsprozente	4,94	5,37	5,06	5,25	5,56	13,54	14,36
	g	g	g	g	g	g	g
Extrakt in 100 ccm Wein	2,0048	2,2458	2,1578	2,297	2,3832	3,1994	2,8792
Asche in 100 ccm Wein	0,2422	0,1882	0,3618	0,4334	0,348	0,3002	0,3016
Zucker in 100 ccm Wein	0,1727	0,4158	0,094	0,0726	0,072	0,990	0,435
Glycerin in 100 ccm Wein	0,4105	0,5007	0,2952	0,352	0,3677	0,626	0,8729
Freie S. in 100 ccm Wein	0,3942	0,4088	0,314	0,365	0,547	0,556	0,540
Flüchtige S. in 100 ccm Wein	0,0497	0,5886	0,085	0,0784	0,0706	0,047	0,314
Nicht flüchtige Säure in 100 ccm Wein	0,3319	0,3451	0,219	0,277	0,468	0,497	0,561
Auf 100 g A.: Glycerin .	8,3	9,3	5,8	6,6	6,6	4,6	6,0

(Allgem. Wein-Ztg. 1895; Mittlg. aus dem chem. Lab. des Vfs. Wien. Sep. vom Vf.)

PROSKAUER.

Nicolle, *Praxis der Färbung von Mikroben (modifizierte Gram'sche Methode und direktes Verfahren).* Die Färbungsmethoden beziehen sich einmal auf die Mikroben selbst, dann auf ihre Sporen u. schliefslich auf ihre Geifseln. Zur Sporenfärbung eignet sich aufser des Vfs. Verf. am besten dasjenige von MÖLLER, für die Geifselfärbung besitzt man die Verff. von LÖFFLER u. von VAN ERMENGHEM. Von den Bakterien lassen sich diejenigen der Tuberkulose und der Lepra nur nach bestimmten Methoden färben, während die übrigen Bakterien leicht u. direkt Farbstoffe annehmen. Eine Anzahl Bakterien wieder besitzen die Eigenschaft, sich nach GRAM (mit Jodjodkaliumlsg.) färben zu lassen; wieder andere werden durch keines der erwähnten Verff. gefärbt. Hier kommt man nur durch die sogen. „direkte Methode" zum Ziele, die vom Vf. angegeben worden ist und auf der Anwendung von Methylenblau und Tannin beruht.

Die vom Vf. angegebene Modifikation des GRAM'schen Verf. bedient sich folgender Farblsgg.: 1. Gentianaviolettlsg. (gesättigte alkoh. Lsg.) 10 ccm und 1% Phenollsg. 100 ccm; 2. Eosinlsg. (gesättigte, alkoh.) 50 ccm und 95° A. 100 ccm; 3. Fuchsinlsg. (gesättigte, alkoh.) 5 ccm u. dest. W. 100 ccm; 4. Karminlsg.; ORTH'sches Karmin in 95%ig. A.; 5. Pikrinsäurelsg. in A.; 6. Starke GRAM'sche Fl.: 1 g J, 2 g KJ, 200 g dest. W.; 7. absol. A. mit einer Spur Aceton; 8. absol. A. mit $^1/_6$ seines Vol. Aceton, 9. ferner gleiche Vol. A. und Ä.

Die Färbung auf den Deckgläschen geschieht in der Weise, dafs man von der Kultur eine Spur auf diesen fein ausstreicht, durch A.-Ä. fixiert, dann in der Phenol-Gentianaviolettlsg. 4—6 Sekunden beläfst und, ohne zu waschen, in die GRAM'sche Fl. ebenso lange einlegt, indem man die Lsg. 1—2-mal vom Gläschen ablaufen läfst, schliefslich wird das Präparat in der Lsg. Nr. 7 gewaschen. — Schnitte färbt man ebenso, oder, falls man die „doppelte Färbung" wünscht, benutzt man die Eosinlsg., die man schnell nach der Entfärbung mit Aceton-Alkohol behandelt. Hat man ein Präparat mit einem Organismus, der die GRAM'sche Färbung annimmt, und einem zweiten Organismus, der dadurch entfärbt wird, so wird man nach der Entfärbung durch Aceton-Alkohol anstatt des Eosins noch die Fuchsinlösung anwenden. Das Eosin, als saurer Farbstoff, giebt nur diffuse Färbungen, während das Fuchsin als basischer Farbkörper mit Auswahl färbt nicht nur anatomische Elemente, sondern auch die nach GRAM'schem Verfahren entfärbten Mikroorganismen. Schnitte, die in Paraffin eingebettet waren oder aus Glyceringelatine färbt man dreifach, indem man das Einbettungsmittel (Paraffin) durch Xylol, und dieses durch A. entfernt, darauf in der Karminlsg. $^1/_4$ Stde. lang beläfst, mit W. wäscht, mit Phenol-Gentianalösung 4—6 Sekunden behandelt und schliefslich durch GRAM'sche Lsg. 1—2-mal passieren läfst. Die Entfärbung geschieht durch Alkohol-Aceton 1 : 3. Man läfst schnell Pikrinsäure darauf einwirken, entwässert mit absol. A., hellt mit Xylol auf und befestigt mit Copaivabalsam.

Das „direkte Färbeverf." wird für alle Mikroben angewandt werden können, besonders aber für solche, welche sich nach EHRLICH's und GRAM's Verfahren nicht färben. Man verwendet dazu 10 ccm einer gesättigten alkoh. Thioninlsg. mit 100 ccm einer 1%ig. Phenollsg. gemischt, aufserdem einzelne der obigen Lsgg. wie 1., 2. und 7—9. Pathologische Präparate färbt man mit Gentianaviolett und Thionin; letzteres hebt sehr deutlich die Umrisse der Mikrobien und die cellularen Elemente hervor, ohne jemals Überfärbung zu veranlassen. Für Schnitte empfiehlt sich nur das Thionin; die Behandlung ist (ohne die GRAM'sche Lsg.) im allgemeinen wie oben angegeben. Für Doppelfärbung läfst sich sehr vorteilhaft auch die GRAM'sche Lsg. nach MÉRIEUX benutzen, die 1 g Jod, 2 g Jodkalium, 20 ccm einer gesättigten Lsg. von Eosin in 90%ig. A. und 200 ccm W. enthält. Diese Lsg. wird auf die mit Phenol-Gentianaviolett gefärbten Präparate gebracht und 4—6 Sekunden unter Erneuerung der Lsg.

belassen, worauf man mit Alkohol-Aceton (Nr. 8) entfärbt. (Ann. Inst. Pasteur **9**. 664 bis 670. [Juni.] Stambul.) PROSKAUER.

Medizinische Chemie.

Louis Marmier, *Über das Milzbrandgift.* Die für die Darst. des Milzbrandgiftes benutzten Kulturfil. waren aus reinem, d. h. durch Entfernen der Albumosen mittels gesättigter Ammoniumsulfatlsg. aus dem käuflichen Pepton hergestellten Pepton bereitet. 40 g davon wurden mit 15 g Kochsalz, 0,5 g Natriumphosphat, 0,2 g Kaliumphosphat und 40 g Glycerin zusammen in 1 l W. gel. Eine solche Lsg. erwies sich weder als giftig, noch immunisierte dieselbe gegen Milzbrand. Sie wurde mit stark virulenten Milzbrandbacillen geimpft, und nachdem sich dieselben kräftig darin entwickelt hatten, wurde sie steril filtriert und das Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur mit Ammoniumsulfat gesättigt; der Nd., welcher dadurch entstand, ward nach 15 Stdn. filtriert u. entweder in W. gel., aus der Lsg. das verbliebene Ammoniumsulfat durch Dialysieren im strömenden W. möglichst entfernt, die Lsg. im Vakuum über konz. Schwefels. eingeengt und mit starkem A. gefällt, oder der Nd. wurde mit möglichst wenig Glycerin in Berührung gelassen u. das Glycerin darauf vom Ungelösten dekantiert. Man kann für den letzteren Fall auch das Glycerinextrakt einige Zeit lang der Dialyse unterwerfen, um möglichst vollständig das Ammoniumsulfat fortzuschaffen. Die Fl. wird dann mit ihrem vierfachen Volum A. versetzt, der Nd. nach dem Filtrieren hintereinander mit A. u. Ä. gewaschen.

Vf. hat die Milzbrandkulturen bei 36° und 20° C. auf obiger Peptonlsg. sich entwickeln lassen. Die Fll. von den bei 36° gehaltenen Kulturen lieferten nach obiger Behandlung ein graues, in Wasser lösl. Pulver, das in Lösung sich gegen Indikatoren als neutral erwies. Die Lösung desselben war für Kaninchen sehr giftig. Die bei 20° gehaltenen Kulturfil., auf denen die Bakterien langsam sich entwickelt hatten, gaben nach obigem Verf. eine amorphe Substanz von brauner Farbe, die in W. sich löste, neutral reagierte und keine der Rkk. auf Albumine, Peptone und Alkaloide gab, ferner nicht hydrolysierend auf Stärke wirkte, auch Gelatine nicht verflüssigte, aber sich für Tiere verschiedener Spezies giftig verhielt.

Waren die Tiere vorher gegen Milzbrand immunisiert, so schadete denselben die Injektion der Giftlsg. nicht. Das Gift wird durch Erhitzen auf 110° nicht völlig zerstört, unterscheidet sich also durch diese Eigenschaft vom Tetanus- u. Diphtheriegift sowohl, wie von den diastatischen Enzymen, dagegen wird es, ebenso wie diese, durch Hypochlorite des Kalkes und der Alkalien, $AuCl_3$, $PtCl_4$ u. GRAM'sche Lsg. zerstört; das Gleiche erzielt man durch Insolation. Bringt man nach u. nach Tieren immer steigende Dosen des Giftes bei, so erzielt man bei ihnen Giftfestigkeit.

Milzbrandbacillen, welche auf Blutserum oder in Bouillon von Ochsen-, Pferde- und Kalbfleisch gezüchtet waren, hatten kein Gift der beschriebenen Art produziert; extrahiert man aber auf Agar gewachsenen Milzbrand mit alkoholhaltigem W., so sind die Extrakte ebenfalls giftig. Das Gift befindet sich demnach im Körper der Milzbrandbacillen. (Ann. Inst. Pasteur **9**. 532—74. Paris.) PROSKAUER.

D. Gourfein, *Über eine toxische Substanz aus den Nebennieren.* Nachdem Vf. festgestellt hatte, daſs aus dem wirksamen Glycerinextrakt der Nebennieren durch A. unwirksame Eiweiſskörper gefällt werden, während die wirksame Substanz in Lsg. bleibt u. durch Hitze nicht verändert wird, verfuhr er zur Darst. derselben folgendermaſsen: Die Nebennieren der frisch getöteten Tiere (Rind, Schaf, Kalb) werden von Fett und Bindegewebe sorgfältig befreit, zerkleinert und mit gepulvertem Glas und etwas W. in einer Reibschale verrieben. Die M. wird darauf mit dem mehrfachen Volum kochenden W. übergossen und $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach

Filtrieren und Auspressen wird das Filtrat auf dem Wasserbade zur Sirupkonsi eingedampft und mit dem vierfachen Volum A. vermischt. Nach 24 Stunden wi filtriert und das alkoh. Filtrat eingedampft.

Diese Substanz besitzt eine ausgesprochene giftige Wirkung. Nach Injekti derselben ist die Atmung auſserordentlich beschleunigt, die Beschleunigung wird bis zum Tode, welcher bald eintritt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 311—14. [5.8. SIEGFRIED.

Martin Handmann, *Über Kosotoxin, einen wirksamen Bestandteil der Flu Koso.* Die Wirkung des Kosotoxins zeigt sich vor allem in einer Lähmung d motorischen Nervenendigungen im Muskel und in einer direkten Schädigung d Muskelfibrille selbst. Bei Fröschen liegt die wirksame Dosis zwischen 0,5—1 m die letale über 1 mg (bei subkutaner Injektion). Bemerkenswert ist, daſs nach I jektion von Kosotoxin oft zunächst die eine hintere Extremität stärker gelähmt wu als die andere, und daſs einige Muskeln, die Musculi adductor, longus, sartorius biceps gegenüber elektrischer Reizung unerregbar wurden, während noch die Ext soren (die Musculi rectus, internus, major u. minor, der Musculus semimembranos erregbar waren. Säugetiere waren gegenüber dem Kosotoxin widerstandsfähiger, Kaninchen war die letale Dosis, subkutan injiziert, pro Kilogramm 0,05 g. Infol der Muskellähmung tritt auch Schwächung der Herzkraft ein. Dem Herzstillst geht Atmungslähmung voraus. Bei Kaninchen wurden regelmäſsig Krampfan beobachtet.

Auf einzellige Organismen wirkt Kosotoxin ebenfalls lähmend, denn durch d selbe wurde die Thätigkeit von Hefe verlangsamt u. geschwächt. (Arch. exp. Pat u. Pharmak. **36**. 138—64. Leipzig. Pharmakol. Inst.) SIEGFRIED.

Eugen Rost, *Über die Ausscheidung des Caffeïns und Theobromins im H* Nachdem die Unterss. W. VON SCHROEDER's gezeigt hatten, daſs nach Genuſs Caffeïn und Theobromin die Diurese nicht durch Erhöhung des Blutdruckes, son durch Beeinflussung der Nierenepithelien entsteht, sollte untersucht werden, ob zwis dem Eintritt der Diurese und der Ausscheidung des Caffeïns u. Theobromins kau Beziehungen bestehen. — Zur Bestimmung des Caffeïns wurde folgende Methode nutzt: Der mit Natriumcarbonat alk. gemachte Harn wurde zur Sirupsdicke ei dampft und mit absol. A. extrahiert. Der Rückstand des alkoh. Extraktes wu in wenig W. gel. und wiederholt bei saurer Rk. mit Chlf. ausgeschüttelt. Der Rü stand der Chlf.-Lsg. wurde sodann in 5%ig. Lsg. von benzoësaurem Natrium ge filtriert und eingedampft. Der Rückstand wurde wieder mit Chlf. extrahiert; so gewonnene Caffeïn wurde nach dem Trocknen gewogen.

Die Verss. auf Menschen, Kaninchen, Katzen u. Hunden ergaben, daſs zwisc der Ausscheidung des Caffeïns und der Diurese Parallelismus besteht. Wo nur kleiner Teil des eingenommenen Caffeïns im Harne ausgeschieden wurde, war a die Diurese gering oder fehlte ganz. Der Kaninchenharn enthielt im Maximum 21,5 derjenige des Hundes 8%, der der Katze 2,4%, der des Menschen nur Spuren verfütterten Caffeïns.

Zur Bestimmung des Theobromins diente folgendes Verf.: Der Harn wird wenig Schwefels. und Phosphorwolframs. im Überschuſs versetzt, der filtrierte ausgewaschene Nd. mit Baryt zersetzt, im Filtrate der überschüssige Baryt du Kohlens. gefällt. Das Filtrat vom Bariumcarbonat wird auf Gips eingedunstet, 12 Stdn. in SOXHLET's App. mit Chlf. extrahiert wird. Der Rückstand des C Extraktes wird mit natronlaugehaltigem W. aufgenommen und h. filtriert. D stark ammoniakalische Silberlsg. wird gefällt, aus dem Filtrat scheidet sich b Verdunsten des Ammoniaks Theobrominsilber aus, welches mit Salzs. h. zerlegt wi

Das Filtrat vom Chlorsilber wird eingedampft, bei 110° getrocknet u. gewogen. Bei dieser Temperatur entweicht alle Salzsäure.

Beim Menschen wurden bis 20%, beim Hund 31,8%, beim Kaninchen bis 28% des per os gegebenen Theobromins mit dem Harne ausgeschieden. Auch hier ergiebt sich Parallelismus zwischen Theobrominausscheidung u. Diurese. Während der Hund nur bis 8% Caffeïn ausscheidet, wobei das Caffeïn keine diuretische Wirkung hat, tritt nach Theobromin Diurese ein, u. der Harn enthält bis 31,8% derselben. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **36**. 56—71. Heidelberg. Pharmak. Inst.) SIEGFRIED.

St. Bondzynski u. **R. Gottlieb**, *Über Xanthinkörper im Harn des Leukämikers.* Vff. finden die Xanthinkörper im Harne eines Leukämikers aufserordentlich vermehrt, die Menge derselben kommt fast derjenigen der Harns. gleich und ist bis auf das Dreifache und Vierfache ihres normalen Wertes gesteigert. Verss. mit Theobromin am Patienten zeigten, dafs die Fähigkeit des Organismus, die Xanthinkörper der Nahrung zu zerstören, keineswegs gestört ist, denn von dem per os gegebenen Theobromin wurde ebensoviel wie beim Gesunden (s. obiges Ref.) zers. Die grofsen Mengen Xanthinkörper im leukämischen Harne rühren also jedenfalls aus dem Kernzerfall der Leukocyten her, stammen also aus dem Organismus selbst.

Die Summe der ausgeschiedenen Harns. und Xanthinkörper ist als Mafs des Nucleïnzerfalles anzusehen, denn neben dem Ansteigen der einen geht ein Sinken der anderen nebenher, während die Kurve der Summe beider ziemlich regelmäfsig ist. (Arch. exp. Phathol. u. Pharmakol. **34**. 127—37. [Mai.] Heidelberg. Pharmakol. Institut.) SIEGFRIED.

Arthur Hauser, *Untersuchungen über die Kynurensäurebildung im Organismus.* In der Hoffnung, über die Ursache des Auftretens von Kynurens. im Hundeharn Klarheit zu erlangen, wurde einem Hunde, dessen Harn infolge eiweifsfreier Nahrung frei von Kynurens. war, einmal 2 g Tyrosin in kohlensaurem Natron gel. per Schlundsonde in den Magen gegeben, ein anderes Mal 1 g in derselben Lsg. in die Schenkelvene injiziert. In keinem Falle trat Kynurens. im Harne auf. Wurde Kynurens. in den Magen eines Hundes eingeführt, so liefs sich nur ein Teil desselben (36%, bezw. 56%) aus dem Harne wieder isolieren. Wegen der Ungenauigkeit der Methode der quantitativen Bestimmung will Vf. jedoch hieraus nicht bestimmt folgern, dafs ein Teil der eingeführten Kynurens. vom Organismus zerstört sei. Hingegen war der Harn des Vfs. nach Genufs von Kynurens. (bis 4 g) völlig frei von dieser S., so dafs der menschliche Organismus Kynurens. zersetzt. Dafs die genommene Kynurens. resorbiert worden war, zeigte die Unters. der Fäces, welche keine Spur dieser S. enthielten. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **36**. 1—7. Strafsburg. Lab. f. experimentelle Pharmakologie.) SIEGFRIED.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. Viola, *Ein Wort über den Hauptsatz der Symmetrie der Krystalle.* Vf. giebt den Gang an, auf dem er (Giornale di Mineralogia etc. **4**. 260.) bewiesen hat, dafs eine Symmetrieaxe immer eine mögliche Krystallkante ist. (Z. Krystall. **23**. 466 bis 467. 4/6. 94. [Rom].) HAZARD.

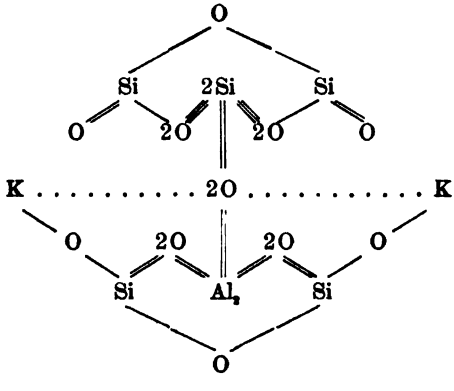
A. Schmidt, *Krystallographische Untersuchungen.* 1. $CH_4N_4O_5Na_2$, explosiv, monoklin, mit prismatischem Habitus und Ausbildung an beiden Enden. 0,8513 : 1 : 0,4083, $\beta = 80° 42'$. — 2. $CH_4N_4O_5Na_2.H_2O$, monoklin, mit rhombischem Habitus und guter Spaltbarkeit nach einer Querfläche. — 3. Natriumsilberthiosulphat, $NaAgS_2O_3.H_2O$. Monoklin. 0,6324 : 1 : 0,5716, $\beta = 89° 23'$. Kleine Krystalle wasserklar, gröfsere und alte bräunlich, bezw. braun, von dünntafelförmigem Habitus nach

der Symmetrieebene, meist verzwillingt und daher von mehr rhombischem Äufseren. Härte 2,5. (Földtani Közlöny **22**. 353—57. 1892 ung. 389—94 deutsch. [Budapest]; Z. Krystall. **23**. 501—3. Ref. SCHMIDT.) HAZARD.

V. Brandão, *Die Kantensymbole im hexagonalen Systeme.* Vf. weist darauf hin, wie man die Mängel in der Bezeichnung der einzelnen Kanten u. der den Flächenformen zur Seite stehenden Kantenformen im hexagonalen System bei Benutzung der MILLER'schen Symbole beseitigen kann, indem man den für das tetragonale System geltenden Satz, dafs die Indizes einer Kante entsprechen den Verhältnissen der durch die Axeneinheiten dividierten Abschnitte, welche drei durch irgend einen Punkt der Zentralkantenrichtung auf die Axen gefällte normale Ebenen auf den respektiven Axen erzeugen, auf das hexagonale System überträgt. (Z. Krystall. **23**. 463—65. [Lissabon].) HAZARD.

F. Sansoni, *Beiträge zur Kenntnis der Krystallformen des Kalkspates. (Mit einer Tafel.)* Vf. giebt eine ausführliche Schilderung aller von ihm und anderen an den Kalkspaten der Freiberger Erzgruben beobachteten Flächen und derer Kombinationen. (Z. Krystall. **23**. 451—62. [Pavia].) HAZARD.

F. J. Wiik, *Über eine krystallochemische Theorie der Silikate. (Mit einer Tafel u. 16 Figuren.)* Der Vf. acceptiert für die Krystallographie den Satz, dafs die höher symmetrischen, holoëdrischen u. holomorphen Krystalle aus weniger symmetrischen, hemimorphen, mit einander zwillingsartig verbundenen Teilen bestehen, und gewinnt hierdurch die Möglichkeit, die Krystallsysteme durch Übergänge einheitlich mit einander zu verbinden. In ähnlicher Weise schlägt er im chemischen Sinne von Element zu Element eine Brücke, indem er sich in denselben Uratome als Kraftzentren (Dynamiden) wirksam denkt, welche durch ihre Gruppierung die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen bedingen. Nach alledem liegt es nahe, durch die Zusammenstellung dieser krystallographischen und chemischen theoretischen Sätze krystallochemische Struktur- und Konstitutionsformeln aufzubauen, welche den empirischen Formeln entsprechen. Als Beispiel sei hier die Strukturformel angeführt, welche der Vf. dem Orthoklas ($K_2Al_2Si_6O_{16}$) giebt:



Nach dieser Formel zerfällt das Orthoklasmolekül durch den orthodiagonalen Durchschnitt in zwei Teile: $K_2Al_2Si_2O_8$ und Si_4O_8, welche nur durch O_2 zusammengehalten werden, und die hiernach wahrscheinliche leichte Spaltbarkeit dieses Moleküls in zwei Teile zeigt sich in der Natur in dem Zerfall des Orthoklases zu Muskovit u. Kaolin, wobei $4SiO_2$ frei werden. Stellung zu der ganzen, speziell auf die Silikate zugeschnittenen Theorie kann hier kaum genommen werden, jedenfalls aber geht der

Vf. zu weit, wenn er das, was die gebräuchliche chemische Unters. der Krystallographie und Mineralogie leisten kann, für nahezu abgeschlossen hält. (Z. Krystall. **23**. 379—450. [Helsingfors].) HAZARD.

W. Muthmann und **O. Kuntze**, *Über die Löslichkeit der Mischkrystalle einiger isomorpher Salzpaare. (Mit drei Figuren.)* ROOZEBOOM fand (**92**. II. 698), dafs die Zus. einer gesättigten Lsg., welche aufser dem Lösungsmittel noch zwei Substanzen enthält, nur konstant sein mufs, solange zwei Arten von Mischkrystallen entstehen, also innerhalb der Grenzen, in denen die Substanzen nicht zu Mischkrystallen zusammentreten können, während sie sich stetig mit der Zus. der Krystalle ändert, solange nur eine Art der letzteren entsteht, die beiden Körper also mischfähig sind. Dieses Resultat prüften die Vff. an folgenden Salzpaaren: 1. Monokaliumphosphat und Monokaliumarseniat. Es wurden in der Kälte gesättigte Lsgg. der reinen Salze hergestellt und in verschiedenen Verhältnissen vermischt; zu den so gewonnenen Lsgg. wurden Gemische der festen Salze gegeben und in der Siedehitze gelöst. Hierauf wurde das Ganze zur konstanten Kellertemperatur abgekühlt und in den entstehenden übersättigten Lsgg. die Auskrystallisation durch Einwerfen kleiner Partikelchen der Mischsalze bewirkt. Heftiges Umschütteln führte zur Bildung feinen Krystallpulvers, welches dann ebenso wie die Lsg. darüber analysiert wurde. In bezug auf das oben genannte Salzpaar wurde gefunden, dafs in einer bei 7° gesättigten Lsg. von KH_2PO_4 der osmotische Druck am kleinsten, in einer solchen von KH_2AsO_4 am gröfsten ist, u. dafs derselbe in Mischlsgg. mit zunehmendem Gehalte an KH_2AsO_4 stetig zunimmt. Dampft man also eine beide Salze enthaltende Lsg. ein u. erzeugt durch Abkühlung auf 7° Krystalle, so wird erstere sich an Arseniat, werden letztere dagegen sich an Phosphat anreichern, da bei der Krystallabscheidung die Zus. der Lsg. sich immer nach dem Punkte hin bewegt, der dem Maximum des osmotischen Druckes entspricht. Streng genommen zu wissenschaftlichen Unterss. geeignete Mischkrystalle kann man also nicht durch Eindunsten darstellen, weil auf diesem Wege verschieden zusammengesetzte Schichtkrystalle entstehen. — 2. Kaliumperchlorat und Kaliumpermanganat. Bei diesen Salzen entsprechen anfänglich kleine Unterschiede in der Zus. der Krystalle gröfsen Differenzen in der Zus. der Lsgg. Mit einer 65 Molekularprozente $KClO_4$ enthaltenden Lsg. sind z. B. Mischkrystalle mit 97 Molekularprozenten $KClO_4$ im Gleichgewicht, vermindert sich der Lösungsgehalt um $^1/_2$, so sinkt der der Krystalle nur um 3%. Dann kehrt sich das Verhältnis um, u. bei 88% Gehalt an Permanganat hat die Mischlsg. das Maximum des osmotischen Druckes erreicht, haben also Lsg. und dargestellte Mischkrystalle die gleiche Zus. Bei weiterem Ansteigen des $KMnO_4$ nähert sich der ausgeschiedene Teil diesem nämlichen Salz. Trotz gröfser Löslichkeitsunterschiede bilden die beiden Salze in allen Verhältnissen Mischkrystalle, der Grund mag in der gröfsen Ähnlichkeit der Form der Krystallbausteine liegen. — 3. Kaliumpermanganat und Rubidiumpermanganat. Rubidiumpermanganat vermag nicht mehr als höchstens 8% Kaliumsalz, Kaliumpermanganat nur 1% Rubidiumsalz aufzunehmen. Enthält die Lsg. 82 Molekularprozente $KMnO_4$ u. 18 Molekularprozente $RbMnO_4$, so entstehen beim Eindunsten Mischkrystalle der nämlichen Zus. — Zum Schlufs bemerken die Vf., dafs es scheine, als ob der Körper mit gröfserem Äquivalentvolum eine verhältnismäfsig grofse Menge der anderen Substanz mit kleinerem Äquivalentvolum aufnehmen könne und umgekehrt. (Z. Krystall. **23**. 368—78. [München].) HAZARD.

E. J. Dumble, *Notiz über das Vorkommen des Grahamits in Texas.* Das Mineral findet sich als asphaltartige Substanz in dünnen Adern und massig in der Tertiärformation bei Webb Bluff am Rio grande, 50 Meilen nördlich von Laredo (I.), sowie in der Fayette County am O'Quinn und BUCKNER's Creek (II.) in Texas.

	C	H	N	O	S	Asche	H_2O
I.	78,65	7,50	0,15	5,08	5,42	2,90	0,30
II.	76,19	6,61	0,39	5,15	7,45	4,21	—

(Transact. Am. Inst. Min. Eng. Oktober 1892. [Austin, Texas]; Z. Krystall. **23**. Ref. PIRSSON.) HAZARD

A. J. Moses u. **L. Mc. J. Luquer**, *Wavellit von Florida.* Wavellit fand in kleinen, kugeligen Aggregaten von 4 mm Durchmesser auf dem Phosphorit Dunellen Phosphat Co. Mine in der Marion County auf Florida, mit D. 2,492 Härte 3. Die Analyse ergab folgendes, wenig befriedigendes Resultat:

Al_2O_3	P_2O_5	H_2O	Summe
37,08	33,89	26,37	97,34.

(School of Mines Quarterly **8**. 236. [New-York]; Z. Krystall. **23**. 506—7. PIRSSON.) HAZARD.

A. J. Moses, E. Waller, B. C. Hinman und **W. D. Matthew**, *Mineralogische Notizen.* 1. Ein wahrscheinlich neues Nickelarsenid bildet in einer Silbermine 18 Meilen westlich von Silver City in New-Mexiko, mit Silber u. Siderit eine Ader ist grau, metallisch glänzend oder angelaufen, mit schwarzem Strich u. der Härte Das ziemlich unreine Material hat die Zus. I., der Abzug von SiO_2 als Quarz u. als gediegenes Metall führt zu II.; daraus läfst sich auf die Formel RAs_2 schliefs worin R = $^4/_7$ Ni, $^2/_7$ Co und $^1/_7$ Fe wäre. Das Mineral gehört also zum Typ Skutterudit, $CoAs_3$, und seine theoretische Zus. ergiebt die Zahlen unter III.

	SiO_2	Pb	Ag	As	Ni	Co	Fe	Summe
I.	4,56	Spur	8,38	67,37	11,12	5,13	2,64	99,20
II.	—	—	—	78,10	12,89	5,95	3,06	100,00
III.	—	—	—	78,67	12,25	6,16	2,92	100,00.

2. Graphit von Ceylon besafs wiederkehrende, sonst dem Mineral fremde Wi jedenfalls durch Einpressen in winkelige Hohlräume. — 3. Hämatit von Ant N.-Y., ist an der Oberfläche, wo Stilpnomelan vorkommt, zu Magnetit reduziert 4. Orthoklas, 30 Meilen von Buckingham, Ottawa Co., Prov. Quebeck, hatte:

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O
65,87	19,32	0,64	2,39	11,78.

5. Topaskrystalle aus Japan, bis 119 mm lang, besafsen einige seltene Fl und ein jedenfalls neues Brachyprisma. (School of Mines Quarterly **14**. 49. [York]; Z. Krystall. **23**. 505—6. Ref. PIRSSON.) HAZARD

W. G. Hanks, *Eine neue Gay-Lussit-Varietät von San Bernardino County.* angegebenen Rkk. sind nicht sicher genug, um die krystallinischen Massen für GAY-LUSSIT-Varietät anzusprechen. (Mining and Scientific Press **1893**. März. [C fornia]; Z. Krystall. **23**. 504. Ref. L. V. PIRSSON.) HAZARD

F. P. Dunnington, *Notizen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Virginia.* Zur Mitteilung gelangen folgende Analysen von: I. Cuproplumbit Montana, amorph, blaugrauschwarz, mit halbmetallischem Glanz u. unebenem B D. 5,39 (nach Ausscheidung des Quarzes 5,43), Härte 2,5. II. Calamin vom N River, Va., sehr pyroelektrisch, 1—2 mm dicke, farblose Krystalle auf einer w Erzkruste. D. 3,40, Härte 4,9. III. Weifsem Marmor von Rutland, Vermont, zwar von dessen Verunreinigungen bei einem Gehalt von 99,536 $CaCO_3$ und 0, $MgCO_3$ sowie 0,290% Verunreinigungen (beim carrarischen Marmor machen die kalien 0,046% aus). IV. und V. Glaukonit von Hannover County, Virginia,

beim Schlämmen von Grünsandmergel erhielt. Runde grüne Körner mit ein
g Quarz, beim Erhitzen sich bräunend und in SS. gelatinierend. D. von IV.
(das Material war wohl noch nicht rein). VI. Paranthin von Clay County,
carolina. Findet sich in rundlichen Massen in einem Gemenge, bestehend aus
etztem Albit, Korundophilit, Vermiculit und anderen Chloriten, in einem Korund-
r zwischen Chrysolith u. Hornblendegneifs. Farbe blaugrau, D. 2,75, Härte 5,5.
Fehlen des Chlors führt zu der Paranthindiagnose.

	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	MgO	CaO	FeO	ZnO
I.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
II.	25,33	—	—	—	—	—	—	—	67,15
III.	0,167	0,062		0,004	0,065	0,079	—	—	—
IV.	47,45	12,03	7,33	5,75	0,42	2,90	0,57	9,43	—
V.	43,34	15,16	6,62	4,15	1,84	0,95	0,62	8,33	—
VI.	47,54	—	34,03	—	1,82	—	17,23	—	—

	S	Pb	Cu	H_2O	Quarz	Summe
I.	17,77	18,97	61,32	—	1,58	99,64
II.	—	—	—	7,47	—	99,95
III.	—	—	—	—	—	—
IV.	—	—	—	9,85	2,76	98,49
V.	—	—	—	10,32	8,22	100,55
VI.	—	—	—	1,02	—	

erican Chem. Journ. **1892**. 620. Dez. [Charlottesville, Va.]; Z. Krystall. **23**. 504
505. Ref. L. V. Pirsson.) HAZARD.

K. Zimányi, *Mineralogische Mitteilungen.* Vf. giebt die Resultate seiner kry-
lographischen Unterss. des Baryts von Lunkány im Komitate Hunyad, des Cerus-
von Kis-Muncsel desselben Komitates und des Baryts vom Budapester Kleinen
wabenberg. (Földtani Közlöny **22**. 225—33. ung. 267—72 deutsch. [Budapest];
Krystall. **23**. 500—1. Ref. Schmidt.) HAZARD.

A. Franzenau, *Über den grofsen Freigoldfund aus der Umgebung von Brád.*
Mariastolln des Muszárithales wurde 1891 ein 57,726 kg wiegender Goldfund ge-
cht, von dem zwei Proben pro Kilogramm 657, resp. 788 g gediegen Au ergaben.
Anreicherung erfolgte durch Zusammenscharen von drei, resp. vier Gängen. Die
fen bestanden aus kaum 0,5 mm messenden Au-Krystallen mit (111) und (100)
et Markasit- und sehr kleinen, dunklen Sphaleritkrystallen, oder es waren ganz
blechförmig ausgebildetem Au überzogene Quarzstücke, oder endlich ein nieren-
miges Stück bestand im Innern aus Quarz, nach aufsen aus einer 5 mm starken
rkasitrinde, und das Au war zwischen den Quarzteilen sowie zwischen Quarz und
rkasit blattförmig verteilt. (Földtany Közlöny **22**. 80—82. ung. 119—22 deutsch.
dapest]; Z. Krystall. **23**. 499—500. Ref. Schmidt.) HAZARD.

J. A. Krenner, *Andorit, ein neues ungarisches Silbererz.* Dieses neue Mineral
mmt auf dem Hauptgange zu Felsőbánya mit Antimonit, Quarz, Sphalerit, Baryt
Manganosiderit oder im sogen. Federerz eingebettet vor. Es ist dunkel blei- oder
algrau bis schwarz, opak, metallglänzend, oft bunt angelaufen, sehr spröde, dabei
r nach einer Richtung gut spaltbar, auf dem Bruche uneben und glänzend und
graulichschwarzen Strich. Die kurz säulenförmigen, gewöhnlich abgerundeten u.
fach zerbrochenen Krystalle sind auf den Flächen der Prismenzone parallel zur
enaxe gestreift. Als Krystallsystem wurde das rhombische bestimmt und die

Spaltungsebene als (100) gewählt, danach ergab sich für das Axenverhältnis 0,977 56 : 1 : 0,869 96. Bei D. 5,341 ist die Zus.:

	Sb	S	Pb	Ag	Cu	Fe(Zn, Mn)	Unl.	Summe
beobachtet .	41,91	23,32	22,07	11,31	0,69	0,70	0,04	100,04
berechnet .	41,52	22,14	23,88	12,46	—	—	—	100,00.

Hiernach kann man auf die Formel $Sb_6S_{12}Pb_2Ag_2$ und die Zus. aus $3(Sb_2S_3)$, 2PbS u. Ag_2S schließen. In der Flamme erhält man ein Ag-Korn, im Glaskolben unter Dekrepitieren und Bildung weißen Antimonrauches eine schwarze Schlacke. (Mathem. és term. tud. Értesitö **11**. 119—22. [Budapest]; Z. Krystall. **23**. 497—99. Ref. SCHMIDT.) HAZARD.

H. Ries, *Über künstliche Krystalle von Zinkoxyd. (Mit drei Figuren.)* (Z. Krystall. **23**. 467—68. [New-York. Min. Labor. Columbia Coll.]. — C. **94**. II. 806.) HAZARD.

L. Mártonfi, *Beiträge zur mineralogisch-geologischen Kenntnis des siebenbürgischen Beckens.* Vf. bespricht von 1. Oláhláposbánya: Realgar, Antimonit, Sphalerit, Pyrit, Chalkopyrit, Markasit, Tetraëdrit, Quarz, Melanterit, Calcit, Siderit u. Aragonit; der letztere war bis jetzt hier unbekannt u. kommt in zu Kugeln radial zusammengewachsenen nadelförmigen Kryställchen mit Siderit auf Quarz vor; — 2. Macskamezö: Pyrolusit, Quarz, Granat, Staurolith (besonders groß), Magnetit, Anatas, Orthoklas, Turmalin, Amphibol, Chlorit, von denen der bisher nicht erwähnte Anatas in braunen oder hyazinthroten, winzigen Pyramiden gemeinsam mit Quarz, Chlorit, Adular in Klüften des gneißartigen Gesteines am westlichen u. südlichen Fuße des Kecskésberges vorkommt; — 3. der Schlucht von Bába: Kalkspat, Markasit u. Quarz. (Orv. term. tud. Értesitö **17**. 349—58 ung. 387—89 deutsch. [Szamosujvár]; Z. Krystall. **23**. 499. Ref. SCHMIDT.) HAZARD.

Max Bamberger, *Das Gas einer Quelle in Perchtoldsdorf bei Wien.* Die Analysen ergaben:

	I.	II.
	Volumprozente	
Sauerstoff	3,5	3,6
Kohlensäure	1,9	1,8
Von Kupferchloridlsg. absorbiert (?) .	1,0	1,0
Stickstoff	93,6	93,6
	100,0	100,0

Die Natur des von ammoniakal. Kupferchlorürlsg. absorbierten Gases konnte bisher nicht festgestellt werden; ob in dem Stickstoff Argon enthalten ist, soll noch untersucht werden. (Chem.-Ztg. **19**. 1421. 7/8. Wien. k. k. Techn. Hochsch.) MEYER.

Analytische Chemie.

R. Holm, *Titrierung mit Kalkwasser.* Vf. empfiehlt zur Titrierung von sauren Fll., wie z. B. Buttermilch, Kalkwasser anzuwenden, welches sich unter den geeigneten Vorsichtsmaßregeln Monate lang fast unverändert hält. Der zur Herstellung der Titrierflüssigkeit benutzte Kalk soll frisch abgelöscht sein, weil sich das W. sonst sehr langsam damit sättigt. 1 Teil CaO wird bei 15° von 700 Teilen Wasser gelöst. (Nordisk pharmac. Tidsskr. **1895**. 447; Chem.-Ztg. **19**. Rep. 217.) MEYER.

J. H. Moberger, *Über die Empfindlichkeit des Bettendorff'schen Reagens.* Die Probe wurde in folgender Weise ausgeführt: A. Gewisse Mengen Arsentrioxyd (As_2O_3) $^1/_{10}$—$^1/_{100}$ mg, wurden in W. aufgelöst und mit 3 ccm Reagens 15 Minuten im Wasserbade erwärmt. Die Rk. wurde nach der Farbe der Fl. beurteilt. B. Die Arsenlsgg. wurden zur Trockne verdampft, der Rest in 3 ccm Reagens aufgelöst, 15 Minuten lang erwärmt und danach durch ein gewaschenes Filter filtriert. Dieses wurde abgespült, das Filter auf einem anderen Filter ausgebreitet und getrocknet. Die Rk. wurde nach der Farbe das Papiers beurteilt.

Bei den Verss. hat $^1/_{100}$ mg arsenige S. sich als die äufserste Grenze gezeigt, möglicherweise kann man dieselbe durch längeres Erwärmen der Mischung ausdehnen. Aus den Verss. ging hervor, dafs das Reagens II der deutschen Pharmakopöe nicht besser als III und IV ist, und dafs IV nicht III vorzuziehen ist. III ist das bequemste und zugleich das schärfste, indem Arsen noch in einer Menge von $^1/_{100}$ mg durch dieses nachgewiesen werden kann. (Nordisk pharmac. Tidsskr. **1895**. 240; Chem.-Ztg. **19**. Rep. 218.) MEYER.

Paul Wagner, *Die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen.* Seitdem Vf. gezeigt hat, dafs die Bewertung der Thomasmehle auf Grund der Gesamtphosphorsäurebestimmung und des Gehaltes an Feinmehl durchaus unzuverlässig ist (**94**. II. 494. 801; **95**. I. 235), dafs man vielmehr nur durch die Bestimmung der „citratlöslichen" Phosphorsäure einen Anhaltspunkt für die Beurteilung des Wirkungswertes des Düngemittels gewinnen kann, da die relative Zersetzbarkeit der Thomasmehle verschiedener Mahlwerke bei gleichem Phosphorsäuregehalt aufserordentlich variiert, hat sich die Thomasschlackenindustrie mit Erfolg bemüht, die Citratlöslichkeit ihrer Produkte durch Verschmelzen mit Quarzsand zu erhöhen. Inzwischen ist die vom Vf. vorgeschlagene Methode zur Wertbemessung der Thomasmehle allgemein acceptiert worden. In ihrer nunmehr vervollkommneten Form soll dieselbe folgendermafsen ausgeführt werden: Die konz. Ammoniumcitratlsg. soll pro Liter genau enthalten: 150 g krystallisierte reine Citronensäure und 27,93 g NH_3. Der NH_3-Gehalt ist durch Analyse genau zu ermitteln. Zur Herstellung der verdünnten Ammoniumcitratlsg. werden zwei Volumteile der konz. mit drei Volumteilen W. verdünnt. Die Molybdänlösung kann nach einer der folgenden Vorschriften bereitet werden.

Vorschrift a. 125 g Molybdäns. werden in einen Literkolben gebracht, mit ca. 100 ccm W. aufgeschlämmt und unter Zufügen von ca. 300 ccm 8%igen Ammoniak gelöst. Die Lsg. wird mit 400 g Ammoniumnitrat versetzt, bis zur Marke mit W. aufgefüllt und in 1 l Salpeters. von 1,19 spez. Gewicht gegossen. Die Mischung wird 24 Stunden bei ca. 35° C. stehen gelassen und filtriert.

Vorschrift b. 150 g molybdänsaures Ammonium werden in eine Literflasche gebracht u. in W. gel. Die Lsg. wird mit 400 g Ammoniumnitrat versetzt, bis zur Marke mit W. aufgefüllt und in 1 l Salpetersäure von 1,19 spez. Gewicht gegossen. Die Mischung wird 24 Stunden bei ca. 35° C. stehen gelassen u. filtriert.

Die Magnesiamixtur. 110 g krystallisiertes reines Magnesiumchlorid und 140 g Ammoniumchlorid werden mit 700 ccm Ammoniakfl. (von 8% NH_3) u. 1300 ccm W. übergossen. Nach mehrtägigem Stehen wird die Lsg. filtriert.

Zur Analyse werden 5 g Thomasphosphatmehl, ungerieben u. ungesiebt, in eine Halbliterflasche gebracht und mit verdünnter Ammoniumcitratlsg., deren Temperatur 17,5° C. beträgt, bis zur Marke aufgefüllt. Die Flasche wird mit einem Kautschukstopfen verschlossen und 30 Minuten lang in einen Rotierapparat (keinen Schüttelapp.) gebracht, der sich 30—40 mal pro Minute um seine Axe dreht. Die Mischung wird dann sofort filtriert.

50 ccm des Filtrates werden in ein Becherglas gebracht und mit 100 ccm [illegible] lybdänlsg. versetzt, das Becherglas wird in ein auf 80—95° C. erwärmtes W[illegible] gestellt, nach 10—15 Minuten herausgenommen und bei Zimmertemperatur erk[illegible] gelassen. Alsdann wird filtriert, der gelbe Nd. mit 1% Salpeters. ausgewaschen [illegible] in ca. 100 ccm ungewärmtem 2%ig. Ammoniak gelöst. Die ammoniakalische L[illegible] wird unter Eintröpfeln und beständigem Umrühren mit 15 ccm Magnesiumm[illegible] versetzt, das Becherglas mit einer Glasscheibe bedeckt und ca. 2 Stunden [illegible] Seite gestellt.

Die phosphorsaure Ammoniakmagnesia wird dann, falls nicht der Goochtie[illegible] zur Anwendung kommt, auf einem Filter von bekanntem Aschengehalt gesamm[illegible] mit 2%ig. Ammoniak ausgewaschen, getrocknet, im Bunsenbrenner bis zur voll[illegible] digen Veraschung der Filterkohle (30—40 Minuten) und schliefslich noch 2 Min[illegible] im RÖSSLER'schen Ofen geglüht, im Exsikkator erkalten gelassen u. gewogen. (Ch[illegible] Ztg. **19**. 1419—20. 7/8.) MEYER.

Wilhelm Michaëlis, *Über die Trennung der löslichen, verbindungsfähigen [illegible] hydraulischen Kieselsäure von der quarzartigen.* Vf. will an Stelle der übli[illegible] Sodalsg. zum Trennen der löslichen Kieselsäure vom Quarz 10%ige Natronlauge [illegible] wenden, um den Prozefs zu vereinfachen und zu verkürzen. Nach seinen Un[illegible] wird Quarz von solcher Lauge intakt gelassen. Nun hat aber schon RANDHAH[illegible] in sehr sorgfältigen Verss. nachgewiesen, dafs auch quarzartige Kiesels. (z. B. Ch[illegible] don) von Kalilauge angegriffen wird. Dasselbe gilt, wie Referent aus eigener [illegible] fahrung behaupten kann, von reinstem mäfsig zerkleinerten Bergkryst[illegible] Ein exaktes Mittel, um beide Arten Kiesels. von einander zu trennen, giebt es überh[illegible] nicht, denn auch verdünnte Sodalösung löst Quarz, wenn auch in weit geringe[illegible] Mafse. Der Umstand, dafs feines Quarzpulver sehr leicht durchs Filter geht, k[illegible] einen einigermafsen exakten Beobachter wohl kaum zu einem Irrtum verleiten, [illegible] Vf. glaubt. (Chem.-Ztg. **19**. 1422—23. 7/8.) MEYER.

M. Ilinski, *Zum Nachweis von Kobalt nach der Nitroso-β-naphtolmeth[illegible]* Gegenüber einer Bemerkung in FRESENIUS' „Anleitung zur qualitativen Anal[illegible] wonach der Nachweis von Kobalt mittels der Nitroso-β-naphtolmethode durch A[illegible] scheidung von freiem Nitroso-β-naphtol unsicher werden könne, betont Vf., [illegible] eine solche Ausscheidung bei richtiger Ausführung der Rk. überhaupt nicht mög[illegible] ist. Vf. giebt eine genaue Anweisung hierfür. Als wesentliches Moment für [illegible] Gelingen der Probe mufs hervorgehoben werden, dafs die Lsg. unbedingt sauer, u[illegible] das Fällungsmittel im Überschufs vorhanden ist. Da die fragliche Rk. meist [illegible] „v. KNORRE's Methode" bezeichnet wird, erinnert Vf. daran, dafs er zuerst allein [illegible] Verhalten von Nitroso-β-naphtol gegen Kobaltsalze studiert hat. (Ber. Dtsch. ch[illegible] Ges. **17**. 2592). (Chem.-Ztg. **19**. 1421. 7/8.) MEYER.

E. Évesque u. **J. Lahadie**, *Bestimmung des Sublimatgehaltes im Sublimatpap[illegible]* Dieses Papier soll zur Herstellung von Sublimatlsg. dienen. In einem 500 c[illegible] Kolben wird das aufgerollte Sublimatpapier mit w. W. ausgezogen; man füllt n[illegible] dem Erkalten auf 500 ccm auf, bringt einen Teil der Lsg. in eine Bürette [illegible] $^1/_1$ Teilung und läfst davon tropfenweise in eine Mischung fliefsen, die aus 10 c[illegible] einer Lsg. (4,9 : 1000) von Jodkalium, 50 g kryst. $MgSO_4$ u. 30 Tropfen Salzs. i. L. [illegible] steht. Ein bleibender roter Nd. zeigt das Ende der Rk. an. 1 Äq. $HgCl_2$ (135,5) be[illegible] zur Herbeiführung der obigen Endrk. 2 Äq. KJ (332 g); 2 g $HgCl_2$ entsprechen so[illegible] 4,9 g KJ, so dafs 10 ccm der angewandten Kaliumjodidlsg. 0,02 g HgCl anzeig[illegible] Das Magnesiumsulfat soll die Dissociation des Nd., wie sie bei dem Verf. von P[illegible] SONER beobachtet wird, vermeiden. (Arch. de Med. et de Pharm. milit. **1896**. J[illegible] Apoth.-Ztg. **10**. 590. 24/8.) PROSKAUER.

H. N. Warren, *Trennung des Goldes und Silbers von Eisen und Stahl.* Es wurden vier Pfund Eisen oder Stahl bei einem Strom von 3 Volt und 40 Amp. als Anoden in verd. Schwefels. mit Kohlekathoden angewandt und in 48 Stdn. bis auf einen dünnen Draht aufgelöst. In dem Rückstand wurden durch Kupellation und Goldscheidung Silber und Gold bestimmt. Der Rückstand von der Auflösung verschiedener Eisensorten enthielt 0,055—0,8% Silber u. Spuren Gold. Der Rückstand des Stahls enthielt 0,032—0,098% Silber, alle Zahlen auf das Gewicht des Rückstandes bezogen. (Chem. News **72**. 100—1. 30/8.) BODLÄNDER.

Antonio Longi, *Über rasche Bestimmung des Fettes in der Milch und über ein neues Laktobutyrometer.* Vff. empfiehlt das in nebenstehender Fig. 61 abgebildete Instrument. Dasselbe besteht aus zwei cylindrischen Rezipienten *A* und *B* von 25—26 mm Durchmesser, welche durch ein Rohr von SCHELLBACH'schem Glas (Durchmesser 6—7 mm) verbunden sind. Der Rezipient *A* faſst bis zur Marke *a* 26 ccm, das SCHELLBACH-Rohr von *a*—*b* 5 ccm. Das SCHELLBACH-Rohr ist in $^1/_{10}$ ccm geteilt. Der Rezipient *B* faſst 65—70 ccm und ist an seinem Hals geschliffen. Gleichwohl wird dasselbe durch einen Korkstopfen geschlossen. Beim Gebrauch werden 10 ccm Milch mit einer Pipette in das Laktobutyrometer gebracht und darauf 20 ccm einer mit Coccina 2 B gefärbten Mischung aus 500 ccm 90%igem A. 500 ccm gewaschenen Ä. und 5 ccm NH_3 (D. 0,92). Nunmehr wird das Instrument oben geschlossen u. der Inhalt durch wiederholtes Stürzen durchgeschüttelt. So erzielt man eine gute Durchmischung und eine sehr feine Verteilung der Käseteile. Hierauf bringt man das Laktobutyrometer in ein Wasserbad von 39—40°, läſst absitzen, liest das Volum der ungefärbten Ätherfettlösung ab und berechnet nach den Tabellen von SCHMIDT und TOLLENS. Vf. erreicht mit seinem Instrument gute Resultate, welche etwas höher sind als die mit dem alten Laktobutyrometer gefundenen. (Gaz. chim. ital. **25**. I. 441—45. 18/7. April. Bonn. Lab. municipale.) FROMM.

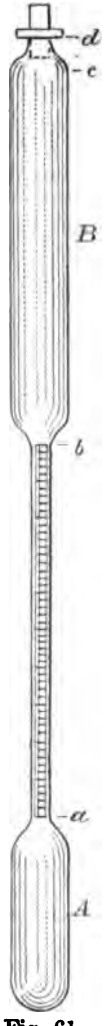


Fig. 61.

J. Lewkowitsch, *Über die Prüfung von Dynamitglycerin.* Vf. führt zunächst die Bedingungen an, denen ein zur Dynamitfabrikation dienendes Glycerin genügen muſs, beschreibt die Nitrierungs- und Scheidungsprobe (die Nitroglycerinschicht muſs sich im Scheidetrichter möglichst scharf ausscheiden) und die Ausbeutebestimmung durch die Ermittelung des Volums des erhaltenen Produktes. (Chem.-Ztg. **19**. 1423—24. 7/8.) MEYER.

G. Papasogli und **F. Dupont**, *Eine charakteristische Reaktion der Saccharose.* Den Nachweis von Saccharose in Fll. führt Vf. in der Weise, daſs 15 ccm der durch Behandeln mit Tierkohle oder Pb-Acetat entfärbten Fl. mit $^1/_2$ ccm 5%ig. CoN_2O_6-Lsg. und dann mit 2 ccm 50%ig. NaOH-Lauge versetzt werden; Saccharose zeigt

sich durch dauernde amethystviolette Färbung an, während Glucose eine türkisblaue, schnell in helles Grün übergehende Laktose eine schnell vorübergehende blaue Färbung giebt. Selbst bei 9% Glucose auf 1% Saccharose ist die Rk. der letzteren noch sehr deutlich. Glycerin (in Süfsweinen etc.) ist der Rk. nicht hinderlich, ebenso Honig (in Kuchen etc.). Gummi arabicum und Dextrin geben bleibende Blaufärbung und sind deshalb zuvor durch Bleiessig oder Baryt zu entfernen. In kondensierter Milch wird Saccharosezusatz nach Fällung mit Bleiessig nachgewiesen. (Bull. de l'assoc. des chim. de sucr. et dist. **1895**. 68; Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1895**. 700—701.)
SCHMITZ-DUMONT.

E. Carpentier, *Nachweis des Paraffins im Olivenöl.* Abscheidung durch Verseifen und Ausschütteln der Seifenlsg. mit Äther ist nicht anwendbar, da sich das Paraffin in der Seifenlsg. klar l., und da beim Ausäthern eine untrennbare Emulsion entsteht. Zur quantitativen Bestimmung werden 10 g des Öles mit alkoh. NaOH verseift, bei 80—90° zur Trockene gebracht, pulverisiert, mit Sand oder einem ähnlichen indifferenten Material gemischt und im SOXHLET-App. mit PAe. extrahiert. Zum qualitativen Nachweis zers. man die Seifenlsg. durch S., trennt den Nd. der Fettss. und des Unverseiften von der Fl. und neutralisiert die Fettss. in alkoh. Lsg. mit alkoh. KOH; nunmehr zeigt sich auch die Ggw. kleiner Mengen Paraffin durch eine auf Wasserzusatz hin entstehende Trübung an. Gleicherweise soll Paraffin beim Versetzen der in 70%ig. A. gel. Fettsäuren mit W. sich als Trübung zu erkennen geben. (Bull. de l'assoc. belge des chim. **1895**. 75; Dtsch. Chem.-Ztg. **1895**. 273.)
SCHMITZ-DUMONT.

Georg Buchner, *Methode zur schnellen quantitativen Bestimmung von Wachskompositionen mit normalen Zahlen (nach Hübl) im Bienenwachs.* Im allgemeinen bietet die Erkennung von Zusätzen im Wachs nach der Methode von HÜBL keine Schwierigkeiten. Neuerdings werden jedoch sogen. „Wachskompositionen" (Kompositionen aus Stearins., Preſstalg oder Japantalg und Ceresin, event. mit Paraffin) zugesetzt, welche normale oder doch sehr annähernde HÜBL'sche Zahlen geben. Für solche Fälle hat Vf. eine Untersuchungsmethode ausgearbeitet, welche sich darauf gründet, dafs, wenn man reines Bienenwachs mit 80%ig. A. heifs behandelt, nach dem Erkalten des A. eine geringe Menge Cerotinsäure in Lsg. bleibt, während von Stearinsäure- oder Harzkompositionen gröfsere Mengen von Stearin- oder Harzsäuren in Lsg. bleiben, welche titriert werden. (Chem.-Ztg. **19**. 1422. 7/8. München. Chem.-techn. Unters.-Lab.)
MEYER.

E. Duclaux, *Über die Bestimmung der Alkohole und der flüchtigen Säuren.* XII. Mittlg. *Über die Bestimmung der Alkohole* (**71**. 562; **74**. 303. 328. 603. 629; **75**. 784; **76**. 17. 367; **78**. 393; **95**. I. 1086). J. TRAUBE hatte vor einigen Jahren ähnliche Angaben veröffentlicht (**87**. 1473. 1529), wie Vf. in den Jahren 1870—1875; die Zahlen, welche TRAUBE mit seinem Stalagmometer erhalten hatte, differieren aber von denjenigen, welche Vf. nach seinem Verf. gewonnen hatte; ebenso ist auch das TRAUBE'sche Stalagmometer etwas verschieden von dem Tropfenzähler des Vfs. Das Prinzip der Methode, welche Vf. in vorliegender Arbeit schildert, basiert auf der Oberflächenspannung verschiedener Mischungen von W. und A.; dieselbe vermindert sich mit dem wachsenden Gehalt an letzterem. Daraus zieht Vf. den Schlufs, dafs die Zahl der Tropfen, welche ein konstantes Volum dieser verschiedenen Gemenge liefern wird, wenn es ein und denselben Tropfenzähler passiert, wachsen mufs mit dem Alkoholgehalte. Der Tropfenzähler ist der vom Vf. früher (**71**. 562 ff.) beschriebene; derselbe giebt aber dem von BERQUIER u. LIMOUSIN konstruierten App. den Vorzug. Die aufgeführten Ergebnisse betreffen Mischungen von Äthyl-, Methyl-, Propyl-, Butyl- und Amylalkohol und sind sowohl tabellarisch wiedergegeben, als auch durch Kurven illustriert.

Zur Ausführung des Verf. wird ein bekanntes Volum der zu untersuchenden Fl. der fraktionierten Destillation (95. I. 1086) unterworfen u. bei jeder überdestillierten Fraktion D. und die Tropfenzahl ermittelt. Durch Beispiele wird das Verf. vom Vf. näher erläutert. (Ann. Inst. Pasteur 9. 575—88.) PROSKAUER.

J. Kjeldahl, *Untersuchungen des Verhaltens der Zuckerarten gegenüber alkalischer Kupferlösung.* Vf. hat zunächst Unterss. darüber angestellt, welchen Einfluſs der Zutritt der Luft auf die Menge des ausgeschiedenen Kupferoxyduls bei der Zuckerbestimmung mit FEHLING'scher Lsg. hat. Es ergab sich, daſs dieselbe recht erheblich sein kann. Versuch I wurde unter Ausschluſs der Luft (im Wasserstoffstrom) ausgeführt, II in einem Kolben mit engem Hals (100 ccm), III in einer konischen Kochflasche, IV im Becherglase, V in einer tiefen Schale und VI in einer sehr flachen Schale.

	Oberfläche. Quadratzentimeter	Kupfer. Milligramme	Differenz. Milligramme
I	0	126,3	—
II	2	126,0	— 0,3
III	17	123,9	— 2,4
IV	21	121,5	— 4,8
V	65	114,8	—11,5
VI	186	106,6	—19,7

Ob man die Fl. vor dem Filtrieren abkühlt oder nicht, ist auf die Genauigkeit der Resultate ohne Einfluſs. Das Glühen des Asbestfilters im Wasserstoffstrome wird in einem kleinen Luftbade aus Eisenblech vorgenommen. Nach dem Gebrauche wird das Filter der Reihe nach mit verd. Salpeters., starker Salpeters. und warmem W. behandelt, darauf an der Saugpumpe mit W., Weingeist und Ä. gewaschen und im Wasserstoffstrome ausgeglüht. Bei Filtern, die längere Zeit benutzt waren, betrug der Gewichtsverlust für jede Analyse 0,8 mg.

Um das durch Oxydation eines Mol. Zucker gebildete Säureäquivalent zu bestimmen, benutzte Vf. die jodometrische Säurebestimmung, welche auf dem Vorgange:

$$5KJ + KJO_3 + 6x \text{ (einbasische Säure)} = 6Kx + 3H_2O + J_6$$

beruht. Im allgemeinen ist diese Umsetzung nur durch starke anorganische Säuren vollständig zu bewirken. Läſst man jedoch bald nach dem Zusatze von Jodkalium und jodsaurem Kalium einen Überschuſs von Natriumthiosulfat zufließen, so wird die vollständige Umsetzung in kurzer Zeit erreicht.

Neben Ameisensäure wird wahrscheinlich Glykolsäure, Glycerinsäure, Trioxybuttersäure, Arabonsäure und Gluconsäure gebildet. Weitere Unterss. beziehen sich auf die Einw. von Natronlauge allein auf die Zuckerart und die dabei gebildeten SS. Vorzugsweise wird dabei Mesoxals. gebildet. Auffallend ist, daſs die Zuckerarten, namentlich Glucose und Fruktose, bei der Bestimmung mit SOLDAINI-VON OST's Auflösung ungefähr die zweifache Menge Kupfer reduzieren, als bei Anwendung von FEHLING'scher Lsg. (Carlsberg. Lab. Meddelser. 1895. 4; Chem.-Ztg. 19. Rep. 218.) MEYER.

Technische Chemie.

K. J. Bayer, *Zur Fabrikation des chlorsauren Kaliums.* Bei der Fabrikation von Kaliumchlorat nach dem Kalkverfahren erhält man $^5/_6$ des eingeleiteten Chlors als Chlorcalcium, welches fast nutzlos verloren geht; später substituierte man dem Kalk die Magnesia und wollte in dem Magnesiumchlorid ein besser verwendbares

Nebenprod. gewinnen. Dieses Verf. fand jedoch, als zu kostspielig, wenig Eingang. Vf. benutzt Zinkoxyd und verfährt im übrigen wie bei dem Kalkprozefs, indem er Chlorgas in das in k. W. aufgeschlämmte Oxyd einleitet und dann nach Zugabe der nötigen Menge Chlorkalium erhitzt. Als Nebenprod. entsteht Zinkchlorid, welches bekanntlich in grofsen Mengen zur Holzimprägnierung, in der Färberei und Farbenerzeugung, für künstliche Steine, in der Zahntechnik etc. verwendet wird. Die erhaltenen Prodd. sind nach Angabe des Vfs. sehr rein, die Erzeugung des Kaliumchlorats stellt sich nach seiner Kostenrechnung um ca. 25% billiger, als bei dem Kalkverf. bei höherer Ausbeute; das gewonnene Zinkchlorid ist um 50% billiger, als der jetzt übliche Verkaufspreis beträgt. Es ist hinzuzufügen, dafs die Angaben und Berechnungen des Vfs. sich bisher nur auf Laboratoriumsverss. stützen. Das Verf. ist patentiert. (Chem.-Ztg. **19**. 1453—55. 10/8.) MEYER.

Ljunggren, *Die Auskleidung der Thomaskonverter.* In Österreich verwendet man gebrannten Kalk und in Deutschland gebrannten Dolomit unter Teerzusatz. Der rohe Kalk wird zu Staub gemahlen, mit W. angeteigt, zu Ziegel geformt, im Flammenofen möglichst hart gebrannt und das sorgfältig zerkleinerte Material mit 15% gekochtem, wasserfreiem Teer gemengt. Damit werden Konverter und Böden ausgestampft, jene halten 100—150 Chargen aus. Auf jede Charge rechnet man drei Chamotteformen für die Böden. Der Dolomit wird unter Benutzung eines Maschinengebläses zumeist mit Kokes (12—16% Verbrauch) gebrannt, danach sorgfältig sortiert und auf der Kollermühle, in die man am besten ein 5 mm-Sieb einsetzt, gemahlen. Für Böden verwendet man frisch gebrannten Dolomit, für Ziegel Konverterreste, alte ausgebrochene Steine etc. Ersterer erhält 15%, letztere 12% Teer. Die Ziegel werden in der hydraulischen Presse anfangs mit 50 Atmosphären, dann mit 275 Atmosphären gepreſst. Durch Anwendung von Keilen erhält man sieben verschiedene Steinsorten. Die Böden stampft man am besten mit der Hand mit eingesetzten Eisennadeln in Lagen von 75—100 mm. Ihre Haltbarkeit hängt in erster Linie vom Brennen ab, wobei die äufsere Flamme nicht direkt auf den Boden treffen darf und die Eisennadeln durch Holznadeln ersetzt werden. Bodenlöcher hat man meist 80—100 Stück mit ca. 18 mm Weite. Die Konverter werden teils ausgestampft, meist aber gemauert, und zwar zu unterst eine Schicht feuerfeste, saure Ziegel, dann die ganze Wand mit basischen Ziegeln, und an der Oberseite der Mündung wieder zwei saure Schichten. (Österr. Z. Berg-Hütt. **43**. 453—55.) HAEFCKE.

Richard W. Lodge, *Über die Behandlung gerösteter Golderze mit Brom.* Vf. berichtet über die Vorteile, welche die Behandlung gerösteter Golderze mit Brom gegenüber derjenigen mit Chlor aufweisen soll. Danach soll durch Brom eine reichere Ausbeute erzielt werden, die gewonnene Lg. soll weniger fremde Metalle enthalten, und es soll weniger Zeit erforderlich sein, um eine vollständige Extraktion zu bewirken. Auch sollen die einzelnen Manipulationen mit Brom leichter ausführbar sein, als mit Chlor (vgl. **94**. II. 958). (Transact. Amer. Inst. of Min. Ing. 1895. März; Chem.-Ztg. **19**. Rep. 224.) MEYER.

A. Herzfeld und **W. Goldbach**, *Über die Ursache der Graufärbung der Rohrzucker ersten Produkts.* Die Verfasser waren bereits früher zu der Ansicht gekommen, dafs die bei ungenügender Saturation des Schlammes eintretende Graufärbung dadurch verursacht würde, dafs Fe-Verbindungen durch Zuckerkalk in Lösung gehalten werden. Diese inzwischen von KÖHLER experimentell als richtig bewiesene Vermutung fand eine weitere Bestätigung, als Verfasser die Fällbarkeit von FeO- u. Fe_2O_3-Verbb. in rein wss. und in 10% zuckerhaltiger wss. Lg. durch NaOH, Na_2CO_3, KOH, K_2CO_3, $Ca(OH)_2$, $Ca(OH)_2 + CO_2$, NH_3, $Ca(OH)_2 + NaOH$, $Ca(OH)_2 + Na_2CO_3$, $Ca(OH)_2 + KOH$, $Ca(OH)_2 + K_2CO_3$, $CaO + NH_3$, $KOH + Ca(OH)_2 + NO_3$, $K_2CO_3 + Ca(OH)_2 + NH_3$, $KOH + Ca(OH)_2 + CO_2$ in der

Hitze u. Kälte prüften. Die von den erhaltenen Ndd. abfiltrierten Fll. wurden mit HNO_3 angesäuert, bezw. oxydiert, durch KCNS auf Fe geprüft. Die in Tabellen zusammengestellten Resultate stimmen mit dem darüber bekannten überein. Als neu sei hervorgehoben, daſs $Ca(OH)_2$ für sich in der Hitze FeO nicht völlig fällt, daſs aber $Ca(OH)_2$ und CO_2 Fe aus wss. Lsg. in jeder Form niederschlägt. NH_3, KOH und NaOH hindern die Fällung von FeO nicht; Ggw. von Na_2CO_3 hat in der Hitze, von K_2CO_3 in der Kälte unvollständige Fällung zur Folge. Bei Ggw. von Zucker wird FeO nur durch CaO und CO_2 niedergeschlagen, und zwar vollständig, indem nach dem Gesetz des Isomorphismus eine Doppelverb. von $FeCO_3$ u. $CaCO_3$ ausfällt. In einer anderen Versuchsreihe wurde FeO- und Fe_2O_3-haltiger Schlamm und frisch gefälltes $Fe(OH)_3$ mit Lsg. von Zuckerkalk behandelt. FeO blieb ungel., während Fe_2O_3 besonders in der Hitze reichlich von der Fl. aufgenommen wurde. Lsgg. von Zuckerkali vermochten kein Fe_2O_3 zu lösen. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1895**. 689—92.) SCHMITZ-DUMONT.

A. Herzfeld und **G. Möller**, *Über die Herstellung klar bleibender Speisesirupe.* Bei vergleichender Unters. eines nicht durch Krystallisation sich trübenden u. dreier sich trübenden Sirupe fand sich in ersterem das Verhältnis von Rohrzucker zu Invertzucker wie 100 : 104, während die anderen drei 100 : 159, 100 : 127 und 100 : 151 zeigten. Die hieraus gezogene Schluſsfolgerung, daſs die Krystallisation des einen Zuckers durch den anderen in einem gewissen Gleichgewichtszustand völlig gehindert werde, bestätigte sich bei Prüfung des Lösungsvermögens von Glucose- und Invertzuckerlsg. auf Saccharose. Den Resultaten zufolge läſst sich die Trübung der Sirupe vermeiden, wenn das Verhältnis von Invert- und Rohrzucker auf annähernd 1 : 1 gebracht wird. Derartige Sirupe scheiden auch bei 76° BRIX keinen Zucker aus. Vff. geben noch einige Winke für die fabrikmäſsige Darst. solcher klar bleibender Prodd. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1895**. 693—700.) SCHMITZ-DUMONT.

Richard Kissling, *Die Verschlechterung (?) des Leuchterdöles.* Der Vf. bestreitet, daſs bisher Beweise für die oft wiederholte Behauptung vorliegen, daſs das Leuchterdöl sich nach und nach verschlechtert habe. Die zur Prüfung des Leuchtwertes des Petroleums vorgeschlagene Bestimmung des Erstarrungspunktes habe keinen Wert, solange nicht ein Zusammenhang zwischen Leuchtkraft u. E. des Petroleums erwiesen sei. Wichtiger ist die Prüfung durch fraktionierte Destillation. Daſs schwefelhaltiges Ohioöl in den deutschen Handel gelange, ist gleichfalls nicht bewiesen und wird bestritten. (Chem.-Ztg. **19**. 1549—50. 28/8.) BODLÄNDER.

G. P. Drossbach, *Zur Chemie der Gasglühlichtoxyde.* Ihrer chemischen Natur nach stellen die AUER'schen Gasglühlichtoxyde wahrscheinlich mehr oder minder saure Salze der Zirkon- und Thorerde mit den stark basischen Oxyden der Ceriumgruppe dar. Neuerdings finden auch Uran und Titan Verwendung. Analysen der heutigen AUER'schen Glühkörper ergeben, daſs nur noch die Thoriumverbb. der Yttererden Verwendung finden. Von den zu verwendenden Mineralien kommen ihrer Reichhaltigkeit wegen zunächst in Betracht: Thorit, Orangit, Äschinit, Thorogummit, Gadolinit und die Ytteritmineralien. Thatsächlich haben dieselben neuerdings wieder an Bedeutung gewonnen, nachdem es sich gezeigt hat, daſs immer noch ergiebige Vorkommen dieser seltenen Mineralien existieren. Die in den Lehrbüchern vorhandenen Analysen müssen, da es wirklich zuverlässige Trennungsmethoden der seltenen Erden noch nicht giebt, meist als unrichtig bezeichnet werden. Der Gehalt des Thorits, wie er heute in den Handel kommt, schwankt zwischen 20—40% Thoroxyd, doch kommen unter diesem Namen auch Mineralien mit nur 5—6% im Handel vor. Äschinit enthält mitunter bis 16% Thoroxyd, Gadolinit meist sehr wenig, mitunter über 6%, die Yttriamineralien enthalten meist nur 2—5% und der Orthit meist nur 0,6—0,2% reine Thorerde.

Der norwegische Monazit enthält 4,9% Thorerde, doch kommt er nur verei
und spärlich vor, der brasilianische enthält meist 60—70% Ceritoxyde, $^1/_2$—1
Thorerde, sowie erhebliche Mengen von Terbiumoxyd und den übrigen Erden
Yttriumgruppe. Die ursprüngliche Lagerstätte des brasilianischen Monazits ist A
gneis, dessen Verwitterungsprodd. das Ausgangsmaterial für die Monazitgewi
bilden. Die Hauptmenge des Minerals wandert in die AUER'sche Fabrik in At
dorf bei Wien. — Die meisten Thorerden des Handels haben nur einen tha
lichen Gehalt von 80—85% ThO_2. Chemisch reine Thorerde läfst sich aus d
Präparaten nur nach wiederholtem Umkrystallisieren des Sulfates und schlie
Fällung mit Schwermetallen nach LECOQ DE BOISBAUDRAN gewinnen. Vf. giebt
einige Anhaltspunkte zur Beurteilung der Reinheit der Handelspräparate von
riumnitrat. Das krystallisierte Nitrat enthält 12 Mol. Krystallwasser, das bei
getrocknete noch 4 Mol. Es soll farblos sein und mit H_2S nicht gefärbt w
Es soll beim Glühen 37,95% (das wasserärmere 47,84%) Rückstand hinterl
Die vollkommene Löslichkeit des Thoriumhydrates in Carbonaten ist noch kein
terium für seine Reinheit, da sowohl das Ceriumoxyd wie die Oxyde der Ytt
gruppe mehr oder minder diese Eigenschaft mit dem Thorium teilen. Zur qu
tiven Prüfung der Thorerde wird die stark verd. Lsg. derart mit NH_3 fraktio
gefällt, dafs nur ca. $^8/_{10}$ der vorhandenen Oxyde abgeschieden werden. Man läfst
10 Stdn. unter fortwährendem Rühren stehen; es bleiben dann sämtliche Oxyde
Yttriumgruppe in Lsg., wenn ihre Menge nicht mehr als 10% des Oxydgem
beträgt. Wird das Filtrat dieser Fällung konzentriert, dann pflegen sich bald
Absorptionsstreifen des Erbiums und seiner Verwandten bemerkbar zu machen,
zeigt sich auch ein breiter Streifen rechts nahe an *D*, der dem Didym ang
Erbium und seine Verwandten zeigen deutlich einen breiten, verwaschenen St
zwischen *E* und *b*, näher an *b* vier feine, scharfe Linien, zwei Bänder links u.
der Sonnenlinie $\lambda = 4860$ und mitunter zwei weitere scharfe Linien links u.
der Sonnenlinie *C*. Yttrium, Ytterbium, Scandium und Terbium sind am Fu
spektrum zu erkennen. Nach dem Ausscheiden des Thors nach LECOQ und
dem Ausfällen des Cers nach POPP giebt die rückständige Lsg., mit NH_3 gefällt,
Gesamtmenge der Oxyde der Yttriumgruppe. Das Zirkonium unterscheidet sich
allen übrigen Oxyden der Gruppe durch die Löslichkeit seines Hydrofluorides in
(J. f. Gasbel. **28**. 481—83.) MEYER.

Vivian B. Lewes, *Die Ursache des Leuchtens von Kohlenwasserstoffgasfla*
(J. f. Gasbel. **28**. 470—72. 483—87. — C. **95**. I. 997. 1050.) MEYER.

Litteratur.

dal Piaz, Antonio, Önotechniker. Die Verwertung der Weinrückstä
Dritte, vermehrte u. verbesserte Auflage. Mit 30 Abbildungen. 8°. XII. u. 196
Wien. A. HARTLEBEN. Chemisch-technische Bibliothek. Band 27. Preis geh
M. 2,50; gebunden M. 3,30.

Der auf önologischem Gebiete bestens bekannte Vf. hat sein verdienstliches B
welches das erste Spezialwerk war, welches die rationelle Verwertung der Weinr
stände selbständig und eingehend behandelte, nunmehr in dritter, vielfach ergän
und neubearbeiteter Auflage herausgegeben. Die praktischen Erfahrungen, die
Vf. bei seiner Thätigkeit in den verschiedensten Ländern gesammelt hat, sind
neuen Auflage zu gute gekommen. Man darf sagen, dafs hier eine erschöpfe
Behandlung des für die Rentabilität der Weinproduktion so wichtigen Themas v
liegt. Zu wünschen bliebe nur noch, dafs die vorkommenden chemischen For
u. Gleichungen in die jetzt allgemein übliche atomistische Schreibweise umgewand
würden (vgl. z. B. S. 153). MEYER.

Medicus, Ludwig, Dr., Professor an der Universität Würzburg. Kurzes Lehrbuch der chemischen Technologie. Zweite Lieferung. 8°. S. 257—448. Tübingen 1894. H. Laupp. Preis M. 4.

Ref. hat schon beim Erscheinen der ersten Lieferung dieses Werkes Gelegenheit gehabt, auf die vortrefflichen Eigenschaften desselben aufmerksam zu machen (s. 95. I. 572). Die übersichtliche Klarheit in Disposition und Darst., sowie die mit vielem Takt getroffene Auswahl des Materials, welche Ref. dem Buche damals nachrühmen konnte, tritt auch in der vorliegenden Lieferung klar zutage. Dieselbe bringt zunächst die Technologie der Metalle zum Abschluſs und enthält ferner die Kapitel: Thonerdeverbb.; Kalk, Mörtel, Cement; Thonwaren; Glas; Schwefel und Schwefelsäure, Kochsalz und den gröſsten Teil des Kapitels Soda. Jeder Abschnitt giebt, ohne sich in Details zu verlieren, einen Gesamtüberblick über die betreffende Industrie und läſst ihre Beziehungen zu den anderen verwandten Industrien klar erkennen. Das Bestreben, das Wichtige und Allgemeine herauszuheben, ist überall wahrzunehmen. Die gewählten, vortrefflich ausgeführten Illustrationen erhöhen die Anschaulichkeit des Buches. Eine eingehendere Besprechung wird am Platze sein, wenn das Werk als Ganzes vorliegt. Meyer.

Maier, Karl, Die Ausbrüche, Sekte und Südweine. Vierte, sehr vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 15 Abbildungen. 8°. VIII. u. 200 SS. Wien. A. Hartleben. Chemisch-technische Bibliothek. Band 1. Preis geheftet M. 2,25; gebunden M. 3,05.

Vf. hat in der neuen Auflage seines weit verbreiteten Buches alles berücksichtigt, was auf seinem Spezialgebiete an neuen und bedeutenden Erscheinungen aufgetaucht ist, so z. B. die Vergärung der Moste mit reiner Weinhefe, welche ja neuerdings für den Weinproduzenten im Brennpunkte des Interesses steht. Das Buch ist in seiner neuen Form ein sicherer und zuverlässiger Führer für jeden, der sich mit der Darstellung von Ausbruchweinen etc. beschäftigt.

Der kurze Abschnitt, welcher von den Kunstweinen oder weinartigen Getränken handelt, würde, wie Ref. glaubt, fortfallen können, ohne daſs der Wert des Buches darunter litte, wenn auch sorgfältig alle Rezepte vermieden sind, welche vom hygienischen Standpunkte beanstandet werden könnten. Statt dessen wäre vielleicht eine etwas detailliertere Darst. der Obstweinbereitung erwünscht. Meyer.

Stiefel, H. C., Die lichtempfindlichen Papiere der Photographie Ein Leitfaden für Berufs- u. Amateurphotographen. Mit 21 Abbildungen. 8°. VIII und 178 SS. Wien. A. Hartleben. Chemisch-technische Bibliothek. Band 218 Geheftet M. 3, gebunden M. 3,80.

Der Vf., welcher sich selbst seit Jahren mit der Fabrikation photographischer Artikel beschäftigt, hat seine reichen Erfahrungen in der vorliegenden Schrift gesammelt. Bei der auſserordentlichen Verbreitung, welche die Ausübung der photographischen Kunst in der letzten Zeit in allen Kreisen erfahren hat, kann man das fleiſsige und gewissenhafte Buch nur mit Freude begrüſsen. Dasselbe schildert das Gesamtgebiet der photographischen Papierindustrie, die fabrikmäſsige Herstellungsweise, sowie die Bearbeitung der Papiere im Atelier. Die gegebenen Vorschriften werden dem Berufs-, sowie dem Amateurphotographen willkommen sein. Meyer.

Thenius, Georg, Dr., Technischer Chemiker. Die Harze und ihre Prodd. Deren Abstammung, Gewinnung und technische Verwertung. Zweite verbesserte Auflage. Mit 47 Abbildungen. 8°. 271 SS. Wien. A. Hartleben. Chemisch-technische Bibliothek. Band 55. Preis geheftet M. 3,25; gebunden M. 4,05.

Die zweite Auflage dieses Buches hat gegenüber der ersten wesentliche Ergänzungen u. Erweiterungen erfahren. Besondere Berücksichtigung fand die wissenschaftliche Unters., sowie die technische Verwertung der Harze; die Verarbeitung derselben zur Wagenfettfabrikation, die Lack- u. Firnisfabrikation, die Herstellung von leichten u. schweren Harzölen zu Beleuchtungszwecken, zur Maschinenölerzeugung und zur Verwendung bei der Brauerpechfabrikation. Die reichen praktischen Erfahrungen des Vfs., die hier der Industrie zur Verfügung gestellt werden, die Fülle praktischer Vorschriften u. Winke machen das Werk zu einem für die Praxis recht wertvollen. Die Illustrationen sind auch hier, wie bei allen Bänden der Hartleben'schen chemisch-technischen Bibliothek rühmend hervorzuheben ist, vorzüglich ausgeführt. Meyer.

Jeclét, Victor, Technischer Chemiker. Die Kunst- und Feinwäscherei in ihrem ganzen Umfange. Dritte, wesentlich verbesserte Auflage. Mit 28 Abbildungen. 8°. 240 SS. Wien. A. HARTLEBEN. Chemisch-technische Bibliothek. Band 63. Preis geheftet M. 1,80; gebunden M. 2,60.

Das nunmehr in dritter Auflage erscheinende praktische kleine Werk kann den Interessenten auch in der neuen Form als zuverlässiger Ratgeber empfohlen werden. MEYER.

Schoop, Paul, Doktor der Naturwissenschaften. Die Sekundärelemente, auf Grundlage der Erfahrung dargestellt. Erster Teil: Die Theorie des Bleisammlers und Konstruktion von PLANTÉ-Batterien. Mit 16 Kurven und 32 Figg. 8°. VIII. Halle a. S. 1895 WILH. KNAPP.

Eine auf Grund der betreffenden Originalarbeiten und eigener Verss. bearbeitete Darlegung des jetzigen Standes der Theorie und Praxis der elektrischen Sammler. Der vorliegende erste Band handelt ausschliefslich von den Bleisammlern. Nach einer allgemeinen Einleitung über die Geschichte der Sekundärelemente und deren allmähliche Vervollkommnung findet der Leser Ausführliches über: die Theorie der Bleiakkumulatoren, die verschiedenen Oxydationsstufen des Bleies, die wss. Lsg. der Schwefels., die Elektrolyse der verd. Schwefels. zwischen Platinelektroden, die technische Herstellung der Bleisammler, Untersuchungen an PLANTÉ-Akkumulatoren, Konstruktionen von PLANTÉ-Elementen und schliefslich über die Verwendung von Akkumulatoren bei einer Zentralstation für elektrischen Bahnbetrieb. Die Darlegungen des Vfs. sind wissenschaftlich genau und mit grofser Klarheit geschrieben, so dafs sie sowohl dem Theoretiker, der sich ein vollständiges Bild über den Gegenstand verschaffen will, als auch dem Praktiker, der mit der Benutzung der Akkumulatoren im Grofsen, wie im Kleinen zu thun hat, Genüge leisten. Bei der immer steigenden Verwendung dieser Apparate zu wissenschaftlichen Arbeiten, sowie in der technischen Chemie dürfte das empfehlenswerte Buch in weiten Kreisen hoch willkommen sein. — Der zweite Teil des Buches wird speziell über die technische Fabrikation der Bleisammler handeln. —*.

Liesegang, R. E., Photochemische Studien. Heft II. gr. 8°. 46 S. Düsseldorf 1895, ED. LIESEGANG's Verlag. Preis 1 Mark.

Eine Sammlung kleiner Abhandlungen, die zum Teil in des Vfs. „Photographischem Archiv" veröffentlicht worden sind. Das vorliegende II. Heft enthält: Die Konstitution organischer Entwickler (C. **95**. I. 307). Die Form des metallischen Silbers in den photographischen Bildern. Über das metallische Silber (C. **95**. II. 265). Die Lichtempfindlichkeit des reinen Papiers. Photo-Physiologie. Die photochemische Anpassung des Pflanzenblattes. —*.

Patente.

Farbwerke vormals Meister Lucius & Brüning, Höchst a/M., *Darstellung von trockenem Alizarin in Stücken.* Alizarin in Stücken von beliebigem Gehalt läfst sich darstellen, wenn man als Verdünnungsmittel Stärke benutzt. Die so dargestellten Alizarine in Stücken zerfallen beim Behandeln mit W. wieder in Pâte, u. die Stärke schadet in keiner Beziehung beim Färbeprozefs. Zur Herstellung verfährt man in der Weise, dafs man Alizarin en pâte mit kaltem W. und der berechneten Menge fein geschlämmter Stärke mischt, die Mischung durch Filtration in Pressen in Kuchenform bringt und diese bei niederer Temperatur eintrocknet. (Patenbl. **16**. 450. DRP. 81 230. 23/2. 94.)

Kinzelberger & Co., Prag, *Darstellung von Azofarbstoffen mittels β-Resorcylsäure.* Die β-Resorcyls. läfst sich mit 1 Mol. Diazoverbb. der Benzolreihe, welche neben der Diazogruppe noch die Nitrogruppe enthalten, in saurer Lsg. zu wertvollen gelben und orangen Azofarbstoffen vereinigen, während in alk. Lsg. mit diesen Diazoverbb., wie mit Diazoverbb. überhaupt, wertlose, meist unl. Produkte von unreiner Nüance entstehen. Am technisch wertvollsten erscheinen die mittels m- und p-Nitranilin hergestellten Farbstoffe, indem sich dieselben durch hervorragende Reinheit u. Lebhaftigkeit der Nüance auszeichnen. (Patentbl. **16**. 484. DRP. 81 501. 13/3. 94.)

A. Leonhardt & Co., Mülheim a. M., *Darstellung blauer basischer Farbstoffe.* In dem Hauptpatent und dessen Zusatz Nr. 75 018 ist dargelegt, daſs durch Kombination von Nitrosodialkyl-m-amidophenolen oder von Azofarbstoffen aus Dialkyl-m-amidophenolen mit Diaminen der Benzolreihe blaue basische Farbstoffe entstehen. Auſser jenen Diaminen sind auch Amidophenole, und zwar insbesondere m-Amidokresol ($CH_3 : NH_2 : OH = 1 : 2 : 4$), sowie dessen Monoalkylderivate, welche durch Alkylierung leicht dargestellt werden können, reaktionsfähig. Auch hierbei entstehen ll. blaue Farbstoffe von groſser Schönheit u. Echtheit. Das Verf. bleibt im übrigen analog dem bereits früher geschilderten. (Patentbl. **16**. 450. DRP. 81 242. 13/8. 93. — II. Zus.-Pat. zu 74 690. 16/11. 90.; vgl. C. **94**. II. 398 u. I. Zus.-Pat. zu 75 018; vgl. C. **94**. II. 399.)

A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. M., *Darstellung blauer basischer Farbstoffe.* Es hat sich gezeigt, daſs bei dem Verf. des Hauptpatentes statt des dort verwendeten Nitrosodimethyl-m-amido-p-kresols auch das entsprechende Äthylderivat mit α-Naphtylamin oder dessen Alkylderivaten kondensiert werden kann. Das Verf. ist im übrigen analog dem bereits früher geschilderten. (Patentbl. **16**. 451. DRP. 81 371. 17/6. 93. — Zus.-Pat. zu 75 753. 12/1. 92.; vgl. C. **94**. II. 720.)

S. H. Cohn, Berlin, u. **Brandenburger Mühle** bei Gieſsen, *Herstellung von Ölfarben.* Schwermetallsalze werden, nötigenfalls unter Zusatz einer Deckfarbe, mit Alkalilaugen gemischt und unter Vermeidung jeder Erhitzung sofort oder nach vorherigem Auswaschen mit fetten Ölen oder Firnissen angerührt. Verrührt man das Prod., ohne es vorher auszuwaschen, mit Ölen oder Firnissen, so erhält man einen harten, gegen Salzwasser widerstandsfähigen Anstrich. Als Deckfarbe eignet sich am besten eine Mischung von Bleioxyd und Kochsalz, durch welche zugleich der Zusatz von Alkalien überflüssig gemacht wird. Die nach vorliegendem Verf. hergestellte Ölfarbe trennt sich nicht, wie die bekannten Ölfarben, in Öl u. Farbkörper, sondern bleibt dünnflüssig u. streichfertig. Die damit hergestellten Anstriche zeigen infolge dessen eine hohe Elastizität und folgen den Ausdehnungen und Zusammenziehungen der Unterlage bei Temperaturschwankungen, ohne zu reiſsen. Ein fernerer Vorzug der neuen Ölfarbe besteht darin, daſs sich an der Oberfläche des Öls, bezw. des Anstrichs sehr schnell und zuverlässig eine metallhaltige Haut bildet, welche das weitere schnelle Eintrocknen und das Hart- und Sprödewerden der darunter befindlichen Ölschicht verhindert u. daher die letztere stets elastisch hält. (Patentbl. **16**. 450. DRP. 81 187. 20/9. 93.)

Chemische Fabrik Bettenhausen Marquart & Schulz in Bettenhausen-Kassel, *Darstellung von Borsäure und Borax.* Während nach den Patenten Nr. 71 310 und Nr. 72 012 die borsäurehaltigen Mineralien (Boronatroncalcit, Pandermit etc.) mittels Kohlens., bezw. schwefliger S. aufgeschlossen werden, soll jetzt das Aufschlieſsen mit den Bisulfiden der Alkalien und Erdalkalien vorgenommen werden. (Patentbl. **16**. 553. DRP. 81 886. 10/4. 94. — II. Zus.-Pat. zu 71 310. 14/6. 92. — C. **94**. I. 64 u. I. Zus.-Pat. zu 72 012; vgl. C. **94**. I. 486.)

Karl Beck, Stuttgart, *Darstellung von Ferricyankalium aus Ferrocyankalium mittels Ammoniumpersulfat.* Die an sich bekannte Überführung von Ferrocyankalium in Ferricyankalium durch Ammoniumpersulfat ergab bei der bisherigen Ausführung ein nicht unbeträchtlich verunreinigtes Prod. Besser ist es, eine konz. wss. Lsg. von Ferrocyankalium mit einer wss. Lsg. von Ammoniumpersulfat zu behandeln. Beim Erkalten scheidet sich alsdann das sonst das Präparat verunreinigende Reduktionsprodukt in Form eines krystallin. Nd. von Kaliumammoniumsulfat aus. (Patentbl. **16**. 553. DRP. 81 927. 5/5. 94.)

A. Bauschlicher in Zbirow, Böhmen, *Darstellung von Aceton.* Statt neutraler essigsaurer Salze, wie bisher, werden essigsaure Salze nach Zusatz von einem Hydrat der Erdalkalien oder von Magnesiahydrat der trockenen Destillation unterworfen. Man soll auf diese Weise ein leicht zu reinigendes Rohaceton und nur sehr geringe Mengen von ölartigen Nebenprodd. erhalten. (Patentbl. **16**. 553. DRP. 81 914. 12/6. 94.

R. Neumeister u. **Max Matthes**, Jena, *Abscheidung von Deuteroalbumosen aus Gemischen.* Aus Deuteroalbumosen enthaltenden Gemischen, wie Verdauungslsgg.,

Albumose- und Peptonpräparaten etc. werden nach Abscheidung der primären Albumosen die Deuteroalbumosen auf die Weise dargestellt, dafs zunächst die Salze durch Auskrystallisieren und durch Dialyse entfernt werden. Dann engt man die Lsg. auf dem Wasserbade ein u. gießt sie in die 6—8-fache Menge A., wodurch die Deuteroalbumosen, frei von Peptonen, ausgefällt werden. Sie sollen als Diagnostikum für Tuberkulose, namentlich bei Rindern, gewerbliche Verwertung finden. (Patentbl. **16**. 553. DRP. 81 846. 30/8. 94.)

J. D. Riedel, Berlin, *Darstellung von Benzylphenetidin.* Eine Substanz von antifebriler und antineuralgischer Wirkung ist das Benzyl-p-phenetidin, ein p-Amidophenolderivat, welches durch Erwärmen von 1 Mol. Benzylchlorid mit 2 Mol. p-Phenetidin auf dem Wasserbade erhalten wird. Das Benzylphenetidin krystallisiert in Blättchen, welche denen des Acetanilids ähneln; es schmilzt bei 45—46°, ist fast unl. in W., l. in A. und Chlf. und zerfließt mit Ä. (Patentbl. **16**. 518. DRP. 81 743. 18/1. 95.)

F. v. Heyden, Nachfolger, Radebeul bei Dresden, *Darstellung von wasserlöslichem Aluminiumammoniumsalicylat.* Zur Darst. des wasserlöslichen salicylsauren Thonerdeammondoppelsalzes wird nach den Angaben des Hauptpatentes verfahren unter Ersatz der dort genannten Kaliumacetatlsgg. durch gleichwertige Ammoniumacetatlsgg. Das Aluminiumammoniumsalicylat wird dabei in wasserlöslichen Krystallen gewonnen. (Patentbl. **16**. 553. DRP. 81 819. 14/12. 94. — Zus.-Pat. zu 78 903. 11/11. 93.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Amidophenolsulfosäuren.* Unterwirft man an Stelle der im Hauptpatente angeführten Nitrokohlenwasserstoffe deren Sulfoss. der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer Lsg., so entstehen Amidophenolsulfoss. Dieselben scheiden sich zum Teil direkt aus der konz. Schwefels. in krystallinischer Form ab, häufig können sie durch Zusatz von Eis gefällt werden. Der Rk. wurden unterworfen: die m-Nitrobenzolsulfos., die o-Nitrotoluolsulfos., α^1-Nitronaphtalin-α_2-sulfos., α_1-Nitronaphtalin-β_2-, bezw. β_4-sulfos. und α_1-Nitronaphtalin-β_2-β_3- und β_3-β_4-disulfosäure. (Patentbl. **16**. 518. DRP. 81 621. 20/5. 93. — Zus.-Pat. zu 75 260. 7/2. 93.; vgl. C. **94**. II. 639.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Nitroderivaten der Amidophenylbenzothiazole.* Amidophenylbenzothiazole nehmen bei der Behandlung mit nitrierenden Agenzien eine Nitrogruppe auf, wobei diese Nitrogruppe in den zum Benzothiazolkern gehörigen Benzolrest eintritt. Es ist hierbei vorteilhaft, die Amidogruppe durch Einführung saurer Gruppen, wie der Acetyl- oder Benzoylgruppe, oder nach dem Verf. des Patentes Nr. 72 173 durch Kondensation mit Aldehyden vor dem oxydierenden Einfluß der Nitrierungsmittel zu schützen. Die saure Gruppe, bezw. der Aldehydrest wird nach der Nitrierung wieder abgespalten. Die Nitrierung selbst wird zweckmäßig in einem Lösungs- oder Verdünnungsmittel, z. B. in konz. Schwefels., Essigs. etc., vorgenommen. Das Nitrierungsprod. des Dehydrothio-p-toluidins krystallisiert aus Xylol in feurig gelbroten Krystallen vom F. 216 bis 217°. Das Nitrodehydrothioxylidin bildet ein braungelbes Pulver, das in h. Xylol bedeutend schwerer l. ist, als das entsprechende Toluidinderivat. Nitroprimulin ist ein brauner, amorpher und in den bekannten Lösungsmitteln nur ganz spurenweise löslicher Körper. Die Nitroderivate der Amidophenylbenzothiazole lassen sich diazotieren und zu Diamidoverbb. reduzieren; sie sollen daher zur Darst. von Farbstoffen Verwendung finden. (Patentbl. **16**. 498. DRP. 81 711. 5/6. 94.)

Basler chemische Fabrik Bindschedler in Basel, *Darstellung von α_1-β_4-Dioxynaphtalin-α_2-sulfosäure.* Die α_1-Oxy-β_1-naphtoë-α_2-β_4-disulfos. wird durch Schm. mit 4 Tln. Ätzkali bei 230—290°, nötigenfalls unter Zusatz von W., in die α_1-β_4-dioxynaphtalin-α_2-sulfos. übergeführt. Durch Fällen mit Mineralss. wird aus den Lsgg. der Salze nicht die freie S. selbst, sondern nur ihr saures Salz hergestellt. In A. sind die Salze der S. weniger ll., als in W. Mit Diazoverbb. vereinigt sie sich in alk. Lsg. zu Farbstoffen, die sich durch ihre blaustichige Nüance auszeichnen. Dieselben färben blauer, als die entsprechenden Farbstoffe mit R-Salz und sind sehr farbkräftig. (Patentbl. **16**. 554. DRP. 81 938. 25/11. 93.)

Schluß der Redaktion: den 10. Sept. 1895.

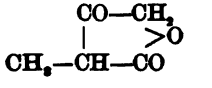
Chemisches Central-Blatt.

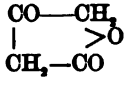
1895 Band II. **Nr. 14.** **2. Oktober.**

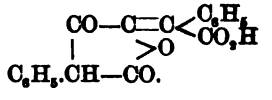
Organische Chemie.

Ludwig Wolff, *Über die Konstitution der Tetrinsäure (α-Methyltetronsäure).* Über die von DEMARCAY (1880) entdeckte Tetrins. u. ihre Homologen, die Pentins., Hexins. sind schon mehrere Abhandlungen (FITTIG, PAWLOW, WALDEN, FREER, MOSCHELES, CORNELIUS, MICHAEL, WEDEL, WOLFF, NEF), erschienen, jedoch konnte bis jetzt die Konstitution derselben noch nicht sicher ermittelt werden.

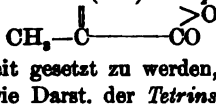
Die Verss. des Vfs. ergaben nun als Resultat, daſs die Tetrins. ein Lakton im Sinne der von MICHAEL aufgestellten Formel (I.) ist. Dieser Formel entspricht auch das Verhalten der Pentins. und Hexins., u. gelang es schlieſslich, die Muttersubstanz (II.) dieser SS. darzustellen. Vf. nennt dieselbe Tetrons. (F. 141°), und wären dann die Tetrins., Pentins. etc. mit α-Methyltetrons., α-Äthyltetrons. etc. zu bezeichnen.

I. 

II. 

III. 

In naher Beziehung zur Tetrins. steht die *Pulvinsäure* (III.), welche, nach SPIEGEL (s. auch VOLHARD, **94**. II. 945) eine Laktoncarbons., als das Homologe der Tetrins. erscheint. Ob der Tetrins. nicht die noch mögliche Konstitution (IV.) zukommt, kann noch nicht sicher entschieden werden, und läſst sich nur sagen, daſs das Gesamtverhalten der freien S. am besten in der Formel (I.) zum Ausdruck kommt. Den Salzen der Tetrins. scheint die Formel IV. zu Grunde zu liegen, von welch' letzterer sich sicher die Ester und Acylverbb. ableiten.

IV. 

Die Tetrins. ist nach dem hohen Wert ihrer Dissociationskonstante (WALDEN) u. nach ihrer Eigenschaft, Dicarbonate leicht zu zersetzen und durch CO_2 aus konz., schwach alkal. Lsg. ihrer Alkalisalze nicht in Freiheit gesetzt zu werden, eine starke S.

Die Darst. der *Tetrinsäure (Methyltetronsäure)*, $C_5H_8O_3$ (F. 189°; K. 292° unter teilweiser Zers., Faden nicht ganz im Dampf; giebt beim Versetzen mit sehr verd. $NaNO_2$-Lsg., Eindampfen und Übergieſsen des Rückstandes mit konz. HNO_3-blaue Lsg., blauer Körper in Ä. l.), geschieht durch Erhitzen (120°; 2 Stunden; Kolben) das Bromierungsprod. des Methylacetessigesters:

Salze der *Tetrinsäure*: 1. *Bariumsalz*, $Ba(C_5H_7O_3)_2 + H_2O$, weiſse Nädelchen; ll. in W. — 2. *Calciumsalz*, $Ca(C_5H_7O_3)_2$, Nadeln aus W.

Verhalten der *Tetrinsäure:* 1. Durch anhaltendes Kochen mit Barytwasser wird Tetrins. in Glykols. u. Propions. durch Erhitzen mit W. auf ca. 200° in Äthylketol, $C_2H_5.CO.CH_2.OH$ (K. 155—156° bei 741 mm nicht ganz ohne Zers.; neutrale,

farblose Fl. von schwach äther. Geruch; sll. in W., A., Ä.; reduziert FEHLING'sche und Silberlsg. bei gewöhnlicher Temperatur) und Kohlens. zerlegt. Das Äthylketol liefert das *Hydrazon* (F. 76—77°, gelbl. Prismen aus h. Lg.), das *Osazon*, $C_{16}H_{18}N_4$ (F. 116°, glänzende, gelbe Prismen aus Ä.-Lg.) und wird durch $KMnO_4$-Lsg. zu Propions. oxydiert. — 2. Mittels Natriumamalgam läſst sich die Tetrins. nicht reduzieren (DEMARCAY, FREER); man erhält jedoch auf einem Umweg ein Wasserstoffadditionsprod. mit dem typischen Verhalten der gewöhnlichen Laktone, wenn man zuerst das *Anilid*, $C_{11}H_{11}NO_2$ (feine Nadeln aus verd. A.) darstellt und dieses dann in amylalkoh. Lsg. mit Na behandelt. Hierbei resultiert *α-Methyl-β-anilidobutyrolakton*, $C_{11}H_{13}NO_2$ (F. 92°, Nadeln oder ausgezackte Blätter aus h. W.; Nädelchen aus sd. Lg., Bzl.-Lg.; geruchlos; reduziert FEHLING'sche Lsg. in der Wärme; schwach basisch; beständig gegen sd. Salzs.) nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5NH.C-CH_2 \\ \quad\quad\quad \| \quad >O \\ \quad\quad CH_3.C-CO \end{array} + 2H = \begin{array}{l} C_6H_5.NH.CH-CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad | \quad >O \\ \quad\quad\quad CH_3.CH-CO. \end{array}$$

3. Bei Einw. von Brom auf Tetrins. in Chlf. bei Ggw. von etwas W. resultiert die Brommethyltetrons., $C_5H_5BrO_3$ (F. 87—88°; sintert bei 85°; Nadeln aus Chlf., Lg.; ll. in Ä., A., Chlf.; wl. in Lg.; wss. Lsg. schwach sauer), welche durch w. Sodalsg. rasch unter CO_2-Entw., Bildung von NaBr und Übergang in einen Körper aufgenommen wird, welch letzterer durch k. HCl in CO_2 und Diacetyl gespalten wird. Es entsteht wohl zunächst durch Austausch des Br gegen OH die Hydroxytetrins., welche durch Wasseraufnahme oder Wanderung des Hydroxylwasserstoffatoms an das Methylen CO_2 abgeben kann:

$$\begin{array}{l} CO-CH_2 \\ | \quad >O \\ CH_3.CBr-CO \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CO-CH_2 \\ | \quad >O \\ CH_3.C(OH)-CO \end{array} + HBr,$$

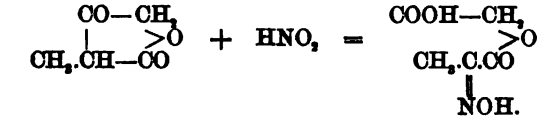
$$\begin{array}{l} CO-CH_2 \\ | \quad >O \\ CH_3.C(OH)-CO \end{array} = \begin{array}{l} CO-CH_2 \\ | \\ CH_3.CO \end{array} + CO_2.$$

Als Stütze für diese Auffassung dient die auffallend leichte Oxydation der Tetrins. zu Diacetyl u. Kohlensäure, wobei wohl auch die Hydroxytetrins. als Zwischenprod. auftritt. — 4. Mittels Salpetrigsäureanhydrid wird das saure Wasserstoffatom der Tetrins. durch die NO-Gruppe ersetzt, und es entsteht eine neutrale Verb., welche von k. Sodalsg. äuſserst langsam gelöst und zugleich zersetzt wird. Die nach der Gleichung:

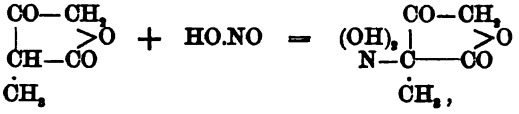
$$2C_5H_6O_3 + N_2O_3 = 2C_5H_5O_3.NO + H_2O$$

entstehende *Nitrosomethyltetronsäure*, $C_5H_5NO_4$ (F. 130—131° unter lebhafter Gasentwickelung; mikr. Prismen aus h. Aceton mittels k. W.; swl. in W., Ä. etc.) ist gegen k. W., k. konz. HCl sehr beständig, wird beim Kochen mit letzteren im Tetrins., salpetrige S. und etwas α-Oximidopropions., $CH_3.C{=}NOH.CO_2H$, gespalten, giebt die LIEBERMANN'sche Rk.

K. Ammoniak wirkt auf Nitrosomethyltetrons. unter N-Entwickelung u. Zers. in Tetrins., salpetrige S., α-Oximidopropionsäureamid, $CH_3.C:NOH.CONH_2$ (F. 173° unter Gasentwickelung; groſse Tafeln aus w. W.) und vermutlich Glykols. Es fehlt daher der Tetrins. die Carboxylgruppe, und enthält das Nitrosoprod. die NO-Gruppe an C gebunden. — 5. Salpetrige S. HNO_2 giebt mit Tetrins. ein Additionsprod., die *Oximidopropioglykolsäure*, $C_5H_7NO_5$ (F. 165° unter sehr langsamer Gasentw.; groſse, wasserhelle Prismen aus w. W., bisweilen Nadeln oder Tafeln; in k. konz., wasserheller HNO_3 tief blau l., diese Farbe durch Zusatz von W. wieder verschwindend):



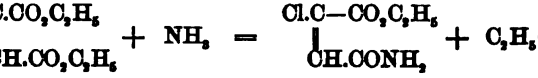
Hierbei entsteht wohl zuerst ein wenig beständiges Kondensationsprod.:



das durch Wasseraufnahme oder molekulare Umlagerung die Spaltung in Oximidopropioglykols. erleidet.

Derivate der *α-Oximidopropioglykolsäure:* a. *Natriumsalz*, $C_5H_8NO_5Na$ + H_2O, glänzende Nadeln aus h. W.; aus Tetrins. und konz. $NaNO_2$-Lsg. — b. *Silbersalz*, $C_5H_8NO_5Ag$, Nadeln, wandeln sich in Prismen um; aus h. W. — c. *Acetylverb.*, $C_5H_8O_4 : NO.CO.CH_3$ (F. 105°; sintert bei 102°; Krystalle aus h. Bzl.; starke S.). — Die α-Oximidopropioglykols. wird durch sd. W., leichter durch Alkalien in Glykols. und α-Oximidopropions., durch k. konz. Ammoniak in Glykols. und das Amid der α-Oximidopropionsäure zerlegt. (Liebig's Ann. **288**. 1—37. 14/8. Jena. Chem. Univ.-Laboratorium.) Wachter.

R. Thomas-Mamert, *Über die Nichtexistenz der Stereoisomerie in den Aminobutendiderivaten.* Um den in der früheren Arbeit (**94**. II. 80) erwähnten, von Claus und Voeller dargestellten Körper zu gewinnen, hat Vf. einige Versuche angestellt. — *Darstellung des Chlormaleïnsäureanhydrids* wurde durch Einw. von $POCl_3$ auf Chlorfumars. bei 200° bewirkt und das erhaltene Anhydrid, F. 32—33°, mit Ä. und H_2SO_4 esterifiziert. Der entstandene Ester ist eine ölige, pfefferartig riechende Fl. — *Einwirkung von Ammoniak auf Chlormaleïnsäureester.* Es wurde erwartet, daſs die Rk. nach der Gleichung:



verlaufen würde. Vf. fand jedoch, daſs 2 Mol. NH_3 in Rk. treten, und daſs nach der Gleichung:

$$CO_2C_2H_5.CCl{=}CHCO_2C_2H_5 + 2NH_3 = CO_2C_2H_5.C(NH_2){=}CH.COC_2H_5 + NH_4Cl$$

sich ein Öl, K_{25}. 144—145°, bildet, welches mit dem Äthylaminofumarat (**94**. II. 80) identisch ist. Die von Claus u. Voeller beschriebene Verb., F. 100°, wurde nicht aufgefunden. — Es wurde nochmals die Einw. von NH_3 auf Chlorfumarat untersucht. Es treten nur 2 Mol. NH_3 in Rk. Bei Anwendung von 100 g Chlorfumarat wurde im wesentlichen Aminofumarat, K_{25}. 144°, und daneben geringe Mengen Chlorfumaramat, F. 101°, und Spuren eines in Nadeln krystall., schwer zu isolierenden Körpers, F. 62°, erhalten.

Allgemeine Resultate und Diskussion der Formel. Vf. schlieſst aus seinen Unterss., daſs Chlorfumarat und Äthylchlormaleat ein und denselben Aminobutenäthylester $CO_2C_2H_5.C(NH_2){=}CH.CO_2C_2H_5$, bilden. — Die Aminobutendiderivate zeigen also nicht Stereoisomerie. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 847—53. 5/9.) Hesse.

R. Thomas-Mamert, *Über die Amidobutenamidosäureäthylester. — Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf das Äthylchlorfumaramat.* Durch 24-stündiges Erhitzen von Äthylchlorfumaramat:

$$\begin{array}{ccc} CO_2C_2H_5C.Cl & & CONH_2—C.Cl \\ \| & \text{oder} & \| \\ H—C.CONH_2 & & HC.CO_2C_2H_5 \end{array}$$

mit 6%igem alkoh. NH_3 entsteht neben unveränderter Substanz eine braunrote Lsg. Nach dem Entfärben durch Tierkohle wurde durch Verdunsten im Vakuum über H_2SO_4 eine braunrote Krystallmasse erhalten, welche durch Behandlung mit Bzl. einen harzigen Rückstand u. eine Lsg. gab. Aus letzterer krystallisierten beim Abkühlen ein Gemisch von Krystallen, welche durch Behandlung mit Ä. getrennt wurden. Die in Ä. swl. Verb. war Äthylaminofumaramat,

$$\begin{array}{ccc} CONH_2—C.NH_2 & & CO_2C_2H_5.C—NH_2 \\ \| & \text{oder} & \| \\ H.C.CO_2C_2H_5 & & H.C.CONH_2 \end{array}$$

F. 139,5°, wl. in Ä., Bzl., k. W. Bei Zusatz einer Lsg. von $CuSO_4$ zu einer Lsg. der Verb. in h. W. entsteht nach der Gleichung:

$$2(COOC_2H_5—C(NH_2)=CH.CONH_2) + CuSO_4 + 2H_2O =$$

$$\begin{array}{l} CO_2.C_2H_5CO.CH.CONH_2 \\ \qquad\qquad | \\ \qquad\qquad Cu \qquad\qquad + (NH_4)_2SO_4, \\ \qquad\qquad | \\ CO_2.C_2H_5CO.CH.CONH_2 \end{array}$$

ein grüner Nd. Diese Rk. scheint, da sie auch bei Aminofumarsäureäthylester, Aminofumaramid und Amidocrotonsäureäthylester erfolgt, für diese Gruppe charakteristisch zu sein. — Der in Ä. lösliche Körper kann leichter durch Einw. von wss. NH_3 auf Aminofumarat erhalten werden. Die Verb. wird gereinigt durch Krystallisation aus Methylalkohol unter Zusatz von W., Prismen, F. 118,5°, zll. in Methylalkohol, swl. in k. W. Die Analyse ergab, daſs diese Verb. mit der vorhergehenden isomer ist, bildet mit $CuSO_4$ keinen Nd., mit alkoh. KOH entsteht ein swl. Kaliumsalz, $COOR—C(NH_2) = CH.CONH_2$, ohne Entwicklung von NH_3. Diese Verb. soll weiter untersucht werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 853—57. 5/9.) HESSE.

Fonzes-Diacon, *Neue Darstellung von Glycerose.* Beim Erhitzen einer Lsg. von $HgCl_2$ in Glycerin auf 100° scheidet sich Calomel ab, bei höherer Temperatur (160°) findet eine stürmische Rk. statt, Calomel scheidet sich sehr reichlich aus, und es destilliert eine Fl. über, aus welcher Vf. Glycerose neben gechlorten Prodd. abscheiden konnte. Im Kolben bleibt ein schwarzer Rückstand, der mit Quecksilbertropfen durchsetzt ist, da selbst das Calomel noch reduziert wird. Das Destillat wird von geringen Mengen Akroleïn befreit, mit Sodalsg. neutralisiert und mit Bzl. behandelt, in welchem gechlorte Verbb. sich lösen. Die wss. Lsg. ist ohne Einw. auf polarisiertes Licht, giebt mit TOLLENS'schem Reagens Metallspiegel und reduziert in der Kälte Kupferkaliumlsg. Mit FISCHER's Reagens trübt sich die Lsg., es scheidet sich ein braunes, erstarrendes Öl ab. Das durch Lösen in A. und Fällen mit W. gereinigte Osazon ist ein schwachgelbes Krystallpulver, F. 131°, ll. in Ä., A., Essigäther, unl. in W. Durch den F. wird er als Glycerosazon charakterisiert. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.) **13**. 862—63. 5/9.) HESSE.

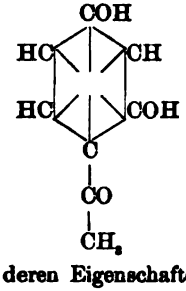
A. Fagard, *Über einige Verbindungen von Metalldisulfiten und Aldehyden.* 1. *Benzaldehydlithiumdisulfit*, $C_7H_6O.LiHSO_3 + {}^1/_2H_2O$, entsteht durch Zutropfen von 12 g Benzaldehyd zu einem Gemenge von 6,7 g Li_2CO_3 und 25 g H_2O, während SO_2 durchgeleitet wird. Farblose Prismen, sll. in W., wl. in starkem A. — 2. *Acetonbariumdisulfit*, $2(C_3H_6O)Ba(HSO_3)_2 + H_2O$, bildet sich beim Einleiten von SO_2 in ein gekühltes Gemisch von 15,6 g $Ba(OH)_2$, 15 g Aceton und 15 g W.; die Verb.

scheidet sich beim Abkühlen der Lsg. aus und läßt sich durch Fällen mit A. aus wss. Lsg. reinigen. Kleine, glänzende Blättchen, an der Luft sich langsam zers. — 3. *Acetonstrontiumdisulfit*, $2(C_3H_6O)Sr(HSO_3)_2$, Darst. analog der Ba-Verb., Fällen mit A.; kleine Nadeln, sll. in W. — Diese Doppelverbb. werden durch Alkalien und verd. SS. in ihre Komponenten zerlegt. (J. Pharm. Chim. [6.] **2**. 145—48. 15/8. Paris. École de Pharm.) v. SODEN.

Georg Gregor, *Zur Konstitution des Resacetophenons.* Zur Bestimmung des Ortes des in das Resorcinmolekül eingetretenen Acetylrestes ist mehrfach die Oxydation des Resacetophenons versucht worden. NENCKI und LIEBER erhielten aber nur Essigs., desgl. WECHSLER (**94**. II. 87). Vf. hat daher das von WECHSLER dargestellte Diäthylprod. oxydiert, und ist es gelungen, die entsprechende Ketons. zu isolieren und die Konstitution des Resacetophenons aufzuklären. — *Oxydation des Diäthylresacetophenons. Diäthoxybenzoylameisensäure.* Auf 1 Mol. $C_{12}H_{16}O_3$ wurden zur Oxydation 2 Mol. $KMnO_4$ und 2 Mol. KOH verwandt. Das durch Ausäthern der vom MnO_2 filtrierten Fl. erhaltene Rohprod. wurde durch Überführen in das Ba-Salz und Umkrystallisieren der regenerierten S. aus Bzl. gereinigt und ca. 15% reiner S., $C_6H_4O_3(OC_2H_5)_2$, F. 127°, unl. in k. W., ll. in A., Ä. und Bzl., erhalten. Oxim, F. 130°. Die Oxydation ist nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_3(OC_2H_5)_2 \\ | \\ CO\,CH_3 \end{array} + 3O = \begin{array}{l} C_6H_3(O.C_2H_5)_2 \\ | \\ CO.COOH \end{array} + H_2O$$

erfolgt. Eine Reihe von Salzen der S. wurde dargestellt. — *Reduktion der Ketonsäure.* Durch Reduktion mit 4%igem Na-Amalgam wurde eine S. $C_{12}H_{16}O_5$ in nahezu theoretischer Ausbeute gewonnen, F. 115°, zll. in h. W., A. und Ä., bildet keine Oxims. — *Oxydation der Ketonsäure.* Bei der Oxydation mittels Kaliumchromat und H_2SO_4 entstand eine tiefergehende Zers. Mit $KMnO_4$ in saurer Lsg. bildete sich eine geringe Menge einer S. $C_7H_4O_3(O.C_2H_5)_2$, weiße Schuppen, F. 99°. — Ag-Salz, $C_{11}H_{13}O_4Ag$. — Durch vorstehende Oxydation der Ketons. in eine diäthylierte Resorcyls., welche mit der von TIEMANN u. LEWY erhaltenen unsymmetrischen *Diäthoxylresorcylsäure* identisch ist, hält Vf. nebenstehende Formulierung des Resacetophenons für bewiesen. — Zur weiteren Bestätigung wurde versucht, die unsymmetrische Resorcyls. zu äthylieren. Die erhaltene S. erwies sich aber als eine Monoäthyls., über deren Eigenschaften später berichtet werden soll. (Monatshefte für Chemie **16**. 619—29. 20/8. [20/6.*] Czernowitz. Univ.-Lab. von Prof. PŘIBRAM.) HESSE.



Maurice Delacre, *Über das Triphenyläthanon und das Triphenyläthanolon.* Das *Triphenyläthanon* entsteht beim Erhitzen von 80 g Trichloracetylchlorid mit 800 g Bzl. und 240 Al_2Cl_6 bis zum Aufhören der Entwickelung von HCl. Durch Umkrystallisation des Destillats, K. (Vakuum) 200—300°, aus Eg. wurden 30 g des reinen Prod., weiße Nadeln, F. 135°, K_{40}. 270—280°, erhalten. Ein H-Atom ist leicht durch Alkalimetalle ersetzbar, durch Einw. von C_6H_5Br oder C_6H_5J entstand nicht Tetraphenyläthanon. — *Triphenyläthanolon*, entsteht durch Einw. von Br auf die essigsaure Lsg. von Triphenyläthanon, Erhitzen auf dem Wasserbad u. Fällen mit W., wodurch ein beim Abkühlen erstarrendes Öl erhalten wird:

$$(C_6H_5)_2CBr.CO.C_6H_5 + H_2O = (C_6H_5)_2C(OH).CO.C_6H_5 + HBr.$$

Das Triphenyläthanolon krystallisiert in Schuppen, F. 84°, wl. in w. W., ll. in A. — Acetylprodukt, F. 145—146°. — Oxim, F. 153,5°. — *Triphenylbrommethanon*, $(C_6H_5)_2CBr.CO.C_6H_5$, wird bei Zusatz der berechneten Menge Br zu der Lsg. von $(C_6H_5)_2CH.CO.C_6H_5$ in CS_2 und Umkrystallisation aus Lg. in glänzenden Nadeln, F. 97°, erhalten. Es gelang nicht, Br durch C_6H_5 zu ersetzen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 857—62. 5/9. Gand. Univ.-Lab.) HESSE.

J. Herzig und **H. Meyer**, *Weitere Bestimmungen des Alkyls am Stickstoff*. Bei einer Reihe von Verbb. wurde in der früher (**95**. I. 447) angegebenen Weise die an N gebundenen Methylgruppen bestimmt. Die Beobachtungen bei Methylharnsäure, Dimethylpseudoharns., Dimethylharns., Methylcinchonin, Trimethylcolchidimethins., Narceïn ergeben, daſs die Resultate mit den bisher für diese Verbb. angenommenen Formeln übereinstimmen. Bei Harmin und Harmalin wurde nur eine Methoxylgruppe nachgewiesen, am N ist keine Methylgruppe vorhanden. — Beim *Sparteïn* hat AHRENS eine Methylgruppe am N nachgewiesen. Vff. können dieses Resultat nicht bestätigen. AHRENS's *Norsparteïn* dürfte im wesentlichen unreines Sparteïn gewesen sein. — Nach der von HARDY u. CALMELS aufgestellten Formel für das *Pilocarpin* sind am Stickstoff zwei Methylgruppen vorhanden. Vff. konnten nur eine Methylgruppe nachweisen. Dieses wäre, wenn die Formel von HARDY u. CALMELS richtig wäre, die erste und einzige Ausnahme, welche Vff. bei Anwendung ihrer Methode beobachtet haben. — Es wurde noch die von SCHRANZHOFER (**93**. II. 920) als Methylester des Methylbetaïns der Papaverins. bezeichnete Substanz untersucht. Es ergab sich, daſs in dem Prod. vier Methoxylgruppen vorhanden sind. (Monatshefte für Chemie **16**. 599—608. 20/8. [14/6.*] Wien. Univ.-Lab.) HESSE.

Ed. Lippmann u. **F. Fleiſsner**, *Über die Hydrierung des Chinins*. Das Mol. des Chinins wird aus zwei Hälften, einer partiell hydrierten u. einer nicht hydrierten, zusammengesetzt gedacht. Bei der Hydrierung wird die Spaltung der beiden Hälften nicht erreicht, sondern nur eine Aufnahme von H erzielt. Die Hydrierung des Chinins wurde mittels Na und absol. A. bewirkt. Die nach dem Erkalten erhaltene dickflüssige M. wird mit W. und HCl versetzt, A. abdestilliert und mit NH_3 gefällt. Die erhaltenen weichen Klumpen, welche im Aussehen vom Chinin verschieden sind, konnten durch Ä. in unverändertes Chinin u. das Hydrierungsprod. getrennt werden. Zur vollständigen Hydrierung wurde das Prod. noch zweimal der Einw. von Na u. A. unterworfen. Das Endprod. war auch nach fünfmaligem Hydrieren unverändert. Durch Lsg. in verd. HCl, Versetzen mit Zinnchlorür und Bleiacetat und Entzinnen mit H_2S wurde eine hellere Lsg. als anfangs erhalten. Diese wird mit Lauge versetzt und die durch Ausäthern erhaltene Lsg. mit Tierkohle entfärbt und mit KOH getrocknet. Der Verdampfungsrückstand stellte schlieſslich ein blaſsgelbes Öl dar, welches nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, und dessen Salze auch amorph und in A. und W. leicht zerflieſslich sind. Die Hydrobase besitzt chinolinähnlichen Geruch, giebt mit Chlorwasser u. NH_3 Chininrk., Fe_2Cl_6 bildet in schwach saurer Lsg. charakteristische Grünfärbung. Andere Oxydationsmittel wirken ähnlich. Ammoniakal. Ag-Lösung wird beim Erwärmen reduziert. Die Analyse ergab auf $C_{20}H_{26}N_2O_2$ stimmende Wasserstoffbestimmungen, Kohlenstoffbestimmungen fielen zu hoch aus.

Neutrales Chlorhydrat, $C_{20}H_{26}N_2O_2.HCl + H_2O$, entsteht beim Einleiten von HCl in äther. Lsg. in Form gelblicher Flocken. — Saures Chlorhydrat bildet sich beim Einleiten von HCl in die ätherische Lsg. bis zur sauren Rk. — Acetylverb., $C_{20}H_{27}(C_2H_3O)O_2N_2$, gelbes Öl. Im Hydrochinin ist also wie im Chinin nur eine OH-Gruppe. — *Hydrochlorapohydrochinin* entsteht bei Einw. von konz. HCl. Von den angelagerten 3 Mol. HCl sind zwei an N, eins an C gebunden. Beim Erhitzen des Tetrahydrochinins mit konz. HCl auf 150° (Rohr) entsteht eine groſse Menge

Chlormethyl. Der Rohrinhalt ist vollkommen l. in Lauge. Die wss. Lsg. wird eingedampft und mit Soda gefällt. Das Hydrochlorapohydrochinin, $C_{19}H_{26}N_2O_2$.HCl, krystallisiert in kleinen Nadeln oder Körnern, swl. in Ä., stark alk. reagierend, $AgNO_3$ in der Kälte reduzierend. Salze sind zerfliefslich. — Die physiologische Unters. der Wirkungen des hydrierten Chinins wurde von **A. Kreidl** im physiolog. Institut zu Wien vorgenommen. 0,05—0,1 g wirken bei Fröschen letal, bei Kaninchen bewirkten 0,01—0,02 g Atemstillstand, 0,1—0,15 g, subkutan injiziert, rufen Krämpfe hervor, 0,5 g wirken tödlich. (Monatshefte f. Chemie **16**. 630—37. 20/8. [20/6.*] Wien. Univ.-Lab. von Prof. LIPPMANN.) HESSE.

Hugo Schrötter, *Beiträge zur Kenntnis der Albumosen.* (II. Mitteilung.) Nach allgemeiner Ansicht wird Eiweifs durch Einw. von Fermenten und Säuren zuerst in Albumosen und dann in Peptone übergeführt. Da durch die Unterss. PAAL's (**92**. I. 822; **94**. II. 329) und durch die früheren Verss. des Vfs. (**94**. I. 45) die Peptone und Albumosen besser bekannt geworden sind, hat Vf. eine erneute Prüfung dieser Verhältnisse unternommen. — *Einwirkung von Salzsäure und Wasser auf Pepton Witte (Albumosen).* Erst durch lang andauerndes Erhitzen des Albumosengemenges von WITTE mit konz. HCl wurde eine wss. Lsg. erhalten, welche mit Ammonsulfat nur wenig getrübt wurde. Dabei hatten sich die Albumosen aber vollkommen zers. Auch die Anwendung der von PAAL angegebenen Methode ergab nur sehr geringe Mengen Pepton. — *Einwirkung von Alkohol und Salzsäuregas auf Pepton Witte.* Durch Einleiten von HCl in eine alkoh. Lsg. von Pepton WITTE, Kochen der gesättigten Lsg. und Fällen der erkalteten Lsg. mit Ä. wurde ein hellgelbes Pulver erhalten, nicht so hygroskopisch, wie die Peptonchlorhydrate, welches aus einem Gemisch der Chlorhydrate von wesentlich zwei Albumosen besteht. Gehalt an Pepton ist sehr gering. Durch Einw. von Ag-Sulfat wurde das Sulfat, aus diesem mit Ätzbaryt die freien Albumosen gewonnen und durch Fällen der alkoh. Lsg. mit Ä. in drei Fraktionen zerlegt. Eine der Fraktionen, welche in Methylalkohol ll. war, hatte die früher angegebene prozentige Zus., während die zweite Fraktion sehr reich an S war (1,8%). Die dritte Fraktion war ein Gemenge beider. Durch Einw. von konz. HCl auf das alkohollösliche Albumosechlorhydrat wurde keine nennenswerte Menge Pepton erhalten. Die vom Vf. aus Eieralbumin nach den Angaben PAAL's dargestellten Peptone hatten die von PAAL angegebenen Eigenschaften, sie waren insbesondere schwefelfrei.

Unter Zusammenfassung seiner u. PAAL's Resultate kommt Vf. zu zwei Schlufsresultaten: 1. Die von KÜHNE vorgeschlagene Differenzialrk. von Albumosen und Peptonen, die auf Fällbarkeit, resp. Nichtfällbarkeit durch Ammonsulfat beruht, ist nicht mehr aufrecht zu halten. Die Albumosen unterscheiden sich von den Peptonen durch ihren gröfseren Gehalt an N und ihr höheres Molekulargewicht. Albumosen sind schwefelhaltig, Peptone schwefelfrei. — 2. Bei der Einw. von SS. ist die Umwandlung von Albumin in Pepton eine direkte (nicht Albumosen als Zwischenstufe), die Albumosen werden bei der Einw. von SS. gröfstenteils zersetzt und bilden kein oder nur wenig Pepton. — Die Beantwortung der Frage, ob das Pepton noch als richtiger Eiweifskörper anzusehen ist, kann wohl nur durch physiologische Verss., z. B. Fütterungsverss., beantwortet werden. (Monatshefte f. Chemie **16**. 609—18. 20/8. [14/6.*] Graz. Univ.-Lab.) HESSE.

Physiologische Chemie.

Wilhelm Zopf, *Zur Kenntnis der Flechtenstoffe.* (Zweite Mitteilung.) *Über Atranorsäure und ihre Begleitstoffe.* E. PATERNO und A. OGLIALORO bezeichneten

als Atranors. eine Flechtens., welche sie aus der Krustenflechte Lecanora atra (Hu son) isolierten. Später fand PATERNO die Atranors. in den Strauchflechten Clad rangiformis Schärer und Stereocaulon vesuvianum. Die Untersa. des Vf. ergi von 33 Flechtenarten 25 als Atranorsäurebildner, so dafs die bisher als selten gelt Atranorsäure zu den verbreitetsten Flechtenstoffen gezählt werden darf. Die Flechte welche Atranors. enthalten, verteilen sich folgendermafsen:

Gruppe I. Strauchflechten:

Fam. 1. *Cladoniaceen*: Cladonia rangiformis (HOFFMANN).

Fam. 2. *Stereocauleen*: Stereocaulon alpinum Laurer; Stereoc. coralloïdes Fri St. incrustatum Flörke; St. vesuvianum Persoon; St. denudatum Flörke var. ge num Th. Fries; St. tomentosum Fries; St. pileatum Acharius; St. condens HOFFMANN; St. paschale (L.) Fries; St. virgatum Ach. f. primaria Wainio; St. m losum Acharius.

Gruppe II. Laubflechten:

Fam. 3. *Parmeliaceen*: Physcia caesia (HOFFMANN); Physcia pulverulenta (SCHR BER) var. pityrea (Ach.); Physc. endococcina Körber; Physcia tenella (Ach.); Phys aipolia (Ach.); Anaptychia ciliaris (L.); Anapt. speciosa (WULF); Parmelia encau (SOMMERFELT); Parm. pertusa Schrk.; Parmeliopsis hyperopta (Ach.) Nyl.

Gruppe III. Krustenflechten:

Fam. 4. *Lecanoreen*: Lecanora atra (HUDSON); Hämatomma coccineum (DICKSON

Fam. 5. *Placodineen*: Placodium saxicolum (POLL); Placod. melanaspis (Ach Th. Fries.

Als Begleitstoffe der *Atranorsäure*, $C_{19}H_{18}O_8$ oder $C_{20}H_{18}O_9$ (F. 195—197°; n PATERNO F. 190—194; farblose, in Masse schneeweifse, glasglänzende, rhombis Prismen aus Chlf.; keine eigentliche S.; swl. in k. A., PAe.; l. in Bzl., sd. Ä., absol. A.; reichlich l. in sd. Chlf., sd. Xylol; gelb l. in ätzenden Alkalien; alkoh Lsg. mit wenig $FeCl_3$ etwa purpurrot) zeigten sich: 1. die *Hämatommsäure*, $C_{11}H_{12}$ (F. 113—114°, schneeweifse, seidenglänzende Nadeln aus sd. schwachem A.; s gekrümmte Prismen; aufserordentlich ll. in h. A.), schon von PATERNO und OGLI LORO durch Erhitzen (150°; nach Vf. schon beim Sd.) von Atranors. mit A. erhalt deren Äthylester sie wahrscheinlich ist:

$$C_{20}H_{18}O_9 + C_2H_6O = C_{22}H_{24}O_{10}.$$

Die Atranors. erscheint hier als ein Anhydrid und ist vielleicht ein Laktos d S. $C_{20}H_{20}O_{10}$. Die Hämatomms. wurde vom Vf. aus Hämatomma coccineum u Physcia caesia isoliert. — 2. *Zeorin* (hexagonale Doppelpyramiden von starkem Gl glanz aus Chlf., absol. A., F. 249—251°; übereinstimmend mit PATERNÒ's Origin substanz), giebt beim Kochen mit absol. A. und etwas HCl das *Zeorinsäure* (F. 182 bi 184°, farblose, glänzende, rhombische Blättchen aus A.), vom Vf. gefunden in Physc caesia, Ph. endococcina, Hämatomma coccineum u. Placodium saxicolum, früher a gewonnen aus Lecanora (Zeora) sordida; steht vermutlich der Atranors. verwandt schaftlich nahe. — 3. *Psoromsäure* (F. 263—265° unter Zers. und Bräunung; weifs Masse feinster Nädelchen aus A.) zeigt überhaupt alle von SPICA angegebenen Eige schaften; als Begleiter der Atranors. u. mit dieser wahrscheinlich verwandt gefunde in Stereocaulon coralloïdes, St. incrustatum, St. vesuvianum und St. denudatum); bisher nur gefunden in Psoroma (Placodium) (SPICA), Rhizocarpon geographicum var. lecanorinum (Vf.). — 4. *Stereocaulsäure* (F. 200–201°, weifse Nädelchen aus sd. A.; swl. in k. A., Ä., Bzl.; in Alkalien gelb, resp. gelbgrün l.), vom Vf. aus Stereocaulon alpinum isoliert; auch aus Lepra chlorina neben Vulpins. gewonnen. — 5. *Placodin*

(F. über 245° unter Zers., kupferrote, sehr dünne, spindelförmige oder wetzsteinförmige Täfelchen mit metallischem Schimmer aus absol. A.; pleochroïtisch; alkoh. Lsg. gelb, bezw. ungarweinartig; Lsg. in verd. Natronlauge violettbraun, ebenso in sd. Na_2CO_3-Lsg.; aus dieser Lsg. durch HCl fällbar), aus Placodium melanaspis.

Derivate der *Atranorsäure:* 1. *Hämatommsäure*, $C_{11}H_{12}O_5$ (s. o.). — 2. *Hämatomminsäure*, $C_{21}H_{22}O_{10}$ (F. 146—147°, feine, weifse Nadeln, resp. mikr. schmale, gebogene Bänder; ll. in Chlf., Ä.; l. in absol. A.), erhalten durch Erhitzen (150°, Rohr; auch blofses Sd.) von Atranors. mit Methylalkohol:

$$C_{20}H_{18}O_9 + CH_4O = C_{21}H_{22}O_{10},$$

noch nicht in Flechten gefunden. — 3. *Ommatinsäure* (F. 75°, zugespitzte weifse Prismen, l. in h. Propylalkohol; in Ätzalkalien und kohlensauren Alkalien gelb l.), erhalten durch Erhitzen (150°, Rohr) von Atranors. mit normalem Propylalkohol; in Flechten noch nicht gefunden. — 4. *Atranorinsäure* (F. 102—103°; nach Paternò F. 100—101°) und *Atrarsäure* (F. 140—141°, übereinstimmend mit Paternò) entstehen bei der Spaltung der Atranors. beim Erhitzen (150°, Rohr) mit W.

Bei allen Flechten mit relativ reichlicher Atranors. färbt sich der Thallus, speziell dessen Rindenschicht mit verd. Ätzalkalilsgg. ausgesprochen gelb. Bei geringem Atranorsäuregehalt ist diese Färbung nur sehr schwach oder gar nicht zu erkennen. Die Gelbfärbung weist aber nicht sicher auf Atranors. hin, da auch z. B. Everns., Thamnols. u. a. diese Rk. zeigen. (Liebig's Ann. **288**. 38—74. 14/8. [20/6.] Halle a. S. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

L. Vaudin, *Über die Wanderung des Calciumphosphats in den Pflanzen.* Um festzustellen, ob die Lsg. des Calciumphosphats in den Pflanzen analog der früher (**95**. I. 285) dargelegten Lsg. desselben in der Milch vor sich geht, hat Vf. die neben den Zuckern in den verschiedenen Vegetationsperioden in der Pflanze existierenden organischen Salze untersucht. Bei der Analyse von reifen Getreidekörnern wurden sehr wenig wasserlösliche Stoffe gefunden, darunter Spuren von Bernsteins. Während der Periode zwischen der Keimung u. der Bildung der Ähre findet man keine Bernsteinsäure, dagegen aber Äpfelsäure. Die Pflanze enthält dann gröfsere Mengen wasserlöslicher Stoffe. Nach den früheren Unterss. des Vfs. (**95**. I. 285) können äpfelsaure Salze in Gegenwart von Zucker den phosphorsauren Kalk in Lsg. halten. Diese Thatsache, verbunden mit den vorher angegebenen Analysenresultaten giebt die Erklärung dafür, unter welchen Bedingungen die Wanderung des phosphorsauren Kalkes in dem Getreide stattfindet, und wie derselbe sich im Korn ablagert. Die durch die Blattorgane erzeugten Zucker wandern mit den Phosphaten u. äpfelsauren Alkalisalzen nach der Ähre, indem sie dabei den unl. phosphorsauren Kalk mit sich reifsen. In dem Mafse, wie der Zucker sich in Stärke verwandelt, scheidet der phosphorsaure Kalk sich aus. Gleichzeitig werden die äpfelsauren Salze fast gänzlich zerstört, und ein geringer Teil bleibt als Succinate im Korn. Während der Keimung u. in der ersten Lebenszeit der Pflanzen findet der umgekehrte Prozefs statt, Stärke verwandelt sich in Zucker, und man kann von neuem die Ggw. von äpfelsauren Salzen konstatieren. Diese transportieren mit den Zuckern zusammen die im Samen in Reserve befindlichen Phosphate gegen den neuen Sprofs. — Zweifellos finden ähnliche Vorgänge in den Pflanzen statt, deren Samen Stärke enthalten. Die Zucker, die Salze der festen organischen Säuren (Äpfels., Citronens. etc.), die an diesem Transport mitwirken, können variieren, aber die Thatsache bleibt stets die gleiche. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 362—64. [19/8.*].) Hesse.

Gaston Barbey, *Beiträge zur Chemie der Cuscuta.* Die Cuscuta (Cuscuta Epithymum) ist parasitischer Natur und gehört zur Familie der Convolvulaceen. Pharmakologisch ist dieselbe noch wenig untersucht. Nach Dovoault soll sie

als Abführmittel, Diureticum und den Geschmack zerstörend wirken. Wässerige Auszüge von Cuscuta, die Vf. anfertigte, reagierten sauer und ließen auf Zusatz von Kaliumdicarbonat einen Nd. fallen. Ä. entzieht der alk. Fl. ein gelbes Pulver, Schwefels. bewirkt die Entstehung einer pechartigen Fällung, die in A. l. ist. Vf. hat daher die wss. Lsg. von Cuscuta mit A. versetzt, wodurch ein grünliches, in Ä. l. Pulver erhalten wurde, das in Ä. gel. und nach dem Verdunsten des Ä. mit Bzn. ausgezogen wurde. Die alkoh. Lsg. wurde vom A. durch Destillation befreit u. mit Kaliumdicarbonat versetzt und die hierbei entstandene Fällung mit Ä. extrahiert, wobei das *Cuscutin* erhalten wurde. Dasselbe ist unl. in k. W., l. mit braunroter Farbe unter Auftreten von Fluoreszenz in konz. H_2SO_4; Fe_2Cl_6 färbt seine wss. Lsg. grauviolett unter Trübung derselben. Ferner l. sich Cuscutin l. in NH_3 mit orangeroter Farbe; die Lsg. färbt die Haut, Seide u. Papier strohgelb. Aus der Spaltung, die Cuscutin beim Kochen mit HCl erleidet, die aber ebensowenig wie die anderen Prodd. vom Vf. analytisch studiert wurden, schließt derselbe, daß jenes ein Glykosid sei, zumal die so behandelte Fl. Fehling'sche Lsg. reduziert. Den mit der Glykose verbundenen Teil des Cuscutins nennt Vf. *Cuscuretin*.

Das Filtrat vom Nd., der durch Kaliumdicarbonat im wss. Auszug von der Cuscuta erzielt wurde, versetzte Vf. mit Schwefels. und erhitzte die gesammelte Fällung bei Ggw. von A. mit PbO; es entwickelte sich ein intensiver Geruch nach Cumarin. Im allgemeinen hatte Vf. also nur so viel ermittelt, daß die Cuscuta Tannin, gummöse und harzige Prodd., einen Fettkörper und ein Glykosid enthält; er empfiehlt die Pflanze den Physiologen zum weiteren Studium. (J. Pharm. Chim. [6.] **2**. 107—12. 1/8.) Proskauer.

H. Müller, *Einfluß reichlicher Stickstoffzufuhr auf die Assimilation und Atmung der Pflanzen.* Vf. kultivierte Kartoffeln und Zuckerrüben auf zwei gleichmäßig gut gedüngten Parzellen, von denen eine außerdem von Zeit zu Zeit Chilisalpeter erhielt. Auf letzterer trieben die Pflanzen stärker ins Kraut, das eine dunkelgrüne Färbung zeigte. Chlorophyllgehalt in solchen Kartoffelblättern 260 gegenüber 100 von den nicht mit N gedüngten Pflanzen. Bei diesen trat dagegen die Blütenbildung früher ein, und der Ansatz von Früchten war reichlicher. Bei Stickstoffzufuhr hatten die Früchte ein größeres Gewicht, aber einen wesentlich geringeren Gehalt an Stärke u. Zucker. Eine Reihe von Verss., die mit den geernteten Pflanzenteilen beider Abteilungen angestellt wurden, führten zu folgenden Resultaten: Reichlichere Stickstoffnahrung bewirkt stärkere Entwicklung der Blattflächen, größeren Gehalt derselben an Chlorophyll; erschwert in den Blättern die Bildung der Stärke, die sich schneller auflöst; vermindert die Aufspeicherungsfähigkeit in den Reservestoffbehältern, weshalb geringerer Gehalt derselben an eigentlichen Reservestoffen, dagegen vermehrter Gehalt an Glucose. Die Reservestoffe werden schneller gelöst; der Umsatz der Stickstoffverbb. ist ein ausgiebiger; die Atmung sämtlicher Teile ist eine erhöhte infolge des gesteigerten Gehaltes an N und Glucose, was auch für das Wachstum gilt. (Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **24**. 454—56. Juli. Thurgau.) Haefcker.

L. Hiltner, *Über die Bedeutung der Wurzelknöllchen von Alnus glutinosa für die Stickstoffernährung dieser Pflanze.* Die einjährige Erle kann ohne Wurzelknöllchen in einem Boden, dem N mangelt, nicht gedeihen. Ihre Blätter können den freien N der Luft nicht aufnehmen, bezw. für die Ernährung der Pflanze nutzbar machen. Die Wurzelknöllchen verleihen ihr diese Fähigkeit in hohem Maße gleich den Papilionaceen. In stickstoffhaltigem Boden ist die Wirkung der Knöllchen gering oder gleich Null, nimmt aber zu mit dem allmählichen Verbrauch des Bodenstickstoffs. Der die Knöllchen erzeugende Organismus ist zunächst reiner Parasit, erst wenn die Wurzelanschwellungen vollständig ausgebildet sind, zieht die Pflanze

Nutzen aus ihm. Die Erlenknöllchen sind auch im W. vollständig wirksam. Ggw. von Kalisalpeter beeinträchtigt die Wirkung sehr, bezw. hebt sie ganz auf. (Landw. Vers.-Stat. **46**. 153—61. Tharand. Kgl. pflanzenphysiol. Vers.-Stat.) HAEFCKE.

Joan Jutt, *Chemische Studien über die Verbindung des Blutfarbstoffes mit den Schwermetallen.* Die Resultate der interessanten Abhandlung sind folgende: 1. Das Oxyhämoglobin ist ein wohlcharakterisiertes chemisches Individuum, dessen Zus. bei einer bestimmten Tierspezies gleich bleibt. Reines Oxyhämoglobin aus Pferdeblut enthielt konstant: C 54,5%, H 7,25%, N 17,51%, S 0,449%, F 0,393%, O 19,85%, entsprechend der empirischen Formel $C_{668}H_{1046}N_{178}S_2FO_{177}$. — 2. Das Serum u. die Stormata, sowie das Oxyhämoglobin geben mit Salzen und Doppelsalzen der meisten Schwermetalle Verbb., wobei das Oxyhämoglobin zu den Schwermetallen die gröfste Energie hat; die entstehenden Metallverbb. sind im Blute, besonders bei Ggw. von NaCl, swl., so dafs sich die Metalle zuerst im Blute mit dem Oxyhämoglobin verbinden und erst nach dessen Sättigung mit Eiweifskörpern. Vf. giebt eine auf dieser Thatsache begründete Titrationsmethode des Blutfarbstoffes mit Zn- und Cu-Salzen an. — 3. Die Metalloxyhämoglobine entstehen durch Substitution von 5 H im Hämoglobin vermittels 5 Atome eines Metalles, dessen Valenz dabei keine Rolle spielt. Diese Verbb. haben noch viele Eigenschaften der Muttersubstanz, ihre O übertragende Kraft ist jedoch sehr abgeschwächt. Auf Grund eingehender Studien fand Vf. die Giftwirkung der Schwermetalle proportional der leichteren oder schwereren Resorbierbarkeit derselben; sie hängt ferner davon ab, ob die entstehenden Metalloxyhämoglobine von den im Blute vorhandenen neutralen Salzen, z. B. NaCl, leicht oder schwer, grob oder feinflockig gefällt werden. Die hauptsächlichste Giftwirkung der Schwermetalle liegt aber darin, dafs dieselben den Blutfarbstoff durch Bildung von Metalloxyhämoglobinen zur Übertragung des O an die Zellen untauglich machen. (Dissertation Jurjew. [Dorpat.] **1894**; Pharm. Z. f. Rufsland **34**. 503—5. 6/8.) v. SODEN.

Z. Donogany, *Zur Kenntnis der Hämoglobin- und Hämochromogenkrystalle.* Vf. bestätigte die Ergebnisse V. v. LANG's, dafs die aus Meerschweinchenblut dargestellten Oxyhämoglobinkrystalle rhombische Sphenoide u. entsprechende Kombinationen darstellen und bestimmte dieselben genauer (vgl. **93**. I. 486). (Math. és term. tud. Értesitö **11**. 262—87. 1892/93. [Budapest.] ung.; Math. u. naturw. Ber. **11**. 135—60. 1892/93. deutsch; Z. Krystall. **23**. 499. Ref. SCHMIDT.) HAZARD.

J. Benyšek, *Über ein Ptomaïn des Seefischkadavers.* Vf. untersuchte eine auf der Oberfläche eines verwesenen Seefischkadavers aufgefundene gelatinöse, opalisierende M, U. Mk. zeigten sich Pilze, die von Methylenblau gefärbt wurden. Bei 900facher Vergröfserung wurden Typhusbacillen ähnliche Bacillen gefunden, von denen Kulturen angelegt wurden. — Zur chemischen Unters. wurde ein Teil mit Amylalkohol, mit Ä. in saurer und alkalischer Lsg. und mit Chlf. extrahiert. In der Amylalkohollsg. bewirkte Phosphorwolframsäure milchige Trübung, Jodjodkaliumlsg. gelbe Trübung, konz. Gerbsäurelsg. weifsgrünen Bodensatz. In der sauren Ätherlsg. entstand durch Zusatz von Pikrins. und Citronens. ein Nd., welcher durch Umkrystallisieren in kleinen, prismatischen Krystallen erhalten wurde, perlmutterglänzende Flächen mit rubinroter Farbe. Diese Krystalle waren unl. in W., A., Chlf., Alkalien, in konz. H_2SO_4 mit braunroter Farbe l. Die physiologischen Wirkungen der Substanz erinnerten an die Wirkung des Curare, noch mehr an diejenigen von BRIEGER's Methylotoxin. Vf. wird mit mehr Material eingehendere Unterss. vornehmen. (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. **9**. 251—52. 25/8.) HESSE.

Baum u. Seeliger, *Wird Plumbum aceticum mit der Milch ausgeschieden, und geht dasselbe in so grofsen Mengen in die Milch über, dafs letztere gesundheitsschädlich wird?* Die Verss. an einer Ziege und einer Kuh haben ergeben, dafs nach Verab-

reichung von Plumbum aceticum vom zweiten Tage an die Milch bleihaltig ist, zwar bis 0,002% enthält. Jedoch ist diese Milch nicht nachteilig für die Tie welche sie genieſsen. Die Ziege, welche täglich ca. 1 g Plumbum aceticum erh starb nach 14 Tagen an Bleivergiftung, während eine Kuh 10—15 g täglich läng Zeit vertrug. (Arch. Tierheilk. **21**. 297—309. Dresden. Anatomisch-physiolog. I d. tierärztl. Hochsch.) SIEGFRIED.

F. Röhmann, *Über einige salzartige Verbindungen des Caseïns und ihre Ve wendung.* SALKOWSKI (**95**. I. 231) hat empfohlen, das Caseïn an die Stelle v Pepton für Ernährungszwecke zu setzen. Diese Mitteilung veranlaſst Vf., seine e einigen Jahren in Gemeinschaft mit LIEBRECHT und MARCUSE angestellten Ve über Caseïn zu veröffentlichen, wobei die Darst. salzartiger Verbb. des Caseïns in fe Form den Ausgangspunkt bildete. Das Caseïn ist ein einheitlicher Stoff von sau Charakter; zur Lsg. desselben genügen Mengen von Alkalien oder alk. Erden, we geringer sind, als die zur Bildung der für Phenolphtaleïn neutralen Verbb. erfor lichen. Es entstehen so für Phenolphtaleïn saure Salze. Die neutralen und sau Alkalisalze des Caseïns zeigen nur eine geringe Opaleszenz, das saure Calcium bildet dagegen eine milchweiſse, klare in nicht zu dicken Schichten durchsche Lsg. Auf der Ggw. dieses sauren Salzes beruht die Farbe der für Lab gerinn Caseïnlsgg. und auch zum guten Teil die Farbe der Kuhmilch, an deren Zust kommen, wie bereits HAMMARSTEN zeigte, das Fett nur wenig beteiligt ist. konz. Lsgg. des Caseïnnatriums lassen sich durch Aceton, die des Caseïncalci durch A. fällen; die Ndd. werden mit absol. A. und dann mit Ä. gewaschen, durch man die Salze als lufttrockene, weiſse Pulver erhält. Dieselben Salze l sich auch durch Eindampfen der entsprechenden Mengen Caseïn und NaOH, be $Ca(OH)_2$ im Vakuum herstellen, bezw. indem man trockenes Caseïn mit festem Al mischt u. mit 94%igem A. kocht.

Von diesen Salzen erscheint dem Vf. das für Phenolphtaleïn saure Natrium für diätetische Zwecke das geeignetste (**95**. I. 966). Das saure Calciumsalz läſst durch Mischen mit Milchzucker und Salzen zu einem *„Milchpulver“* verarbeiten, in w. W. l. ist u. eine Fl. giebt, die dem Aussehen, Geruch u. Geschmack nach Zus. der fettfreien Kuhmilch hat. Ein vom Vf. und LIEBRECHT bereitetes Mil pulver enthielt 3 g saures Caseïncalcium, 4,5 g Milchzucker, 0,375 g kryst. Dinatri phosphat, 0,135 g Monokaliumphosphat, 0,04 g $CaCl_2$, 0,3 g KCl, 0,01 g Magnesi citrat. Löst man diese Menge, also 8,36 g des Milchpulvers in 100 ccm W., so er man eine der fettfreien Kuhmilch entsprechende Fl., in der sich Fett, am zwe mäſsigsten wohl in Gestalt von ungesalzener Butter ziemlich gut emulgieren läſst. Ein der Frauenmilch entsprechendes Milchpulver gewinnt man d Mischen von 2 g saurem Caseïncalcium, 5,4 g Milchzucker, 0,125 g kryst. Dinatri phosphat, 0,045 g Monokaliumphosphat, 0,013 g $CaCl_2$, 0,075 g KCl, 0,02 g Magnesi citrat, 0,0018 g Ferrumcitrat; diese 7,7 g betragende Menge wird in 100 ccm W. g

Von den anderen Metallverbb. des Caseïns hat das *Caseïnsilber* ein spez medizinisches Interesse; man erhält es durch Versetzen der Lsg. des neutralen Case natriums mit $AgNO_3$ und Fällen mit A. Es bildet ein weiſses Pulver, das s beim Erwärmen leicht und mit geringer Opaleszenz in W. l. und nach den Unter von MEYER u. JADASSOHN unter der Bezeichnung Argonin für antiseptische Zwec empfohlen worden (S. 166) ist.

Vf. berichtigt schlieſslich noch einige Angaben SALKOWSKI's (l. c.). So ist nicht dasselbe, ob man Magerkäse oder das reine Caseïn für die Darst. des Caseïn natriums verwendet, da der Käse eine uns noch unbekannte Kalkverb. eines Caseïn derivates, gemischt mit Calciumphosphat und wechselnden Mengen Fett, vorstellt. Von den Peptonen unterscheidet sich das Caseïn bei der Verdauung dadurch, da

die ersteren unter Bildung von stinkenden Verbb. faulen; das Caseïn wird dagegen unter den gleichen Bedingungen, auch im Darme des Säuglings, nie unter Bildung von ähnlich stinkenden Prodd. zers., ein Verhalten, welches für die Behandlung gewisser Erkrankungen des Magens u. auch des Darmes von Bedeutung ist. Ernährungsverss. an Hunden ergaben schliefslich noch, dafs das Caseïn nicht nur im stande war, den N-Bedarf zu decken, sondern zur Anbildung von Körpereiweifs führte. (Berl. klin. W. **32**. 519—22. Breslau.) PROSKAUER.

Medizinische Chemie.

Ferdinand Blumenthal, *Klinische Beobachtungen über Pentosurie.* Im Anschluſs an die von SALKOWSKI publizierte Arbeit über Pentosurie (S. 177) teilt Vf. einige Fälle aus der Praxis mit. Unter zehn Fällen von Diabetes war nie Pentose neben Dextrose im Harn vorhanden. Ein direkter Versuch bei einem mit Pentosurie Behafteten zeigte, daſs dieselbe von den Kohlehydraten der Nahrung unabhängig ist. Während der Indikangehalt des Urins, der wohl als Maſsstab für die Intensität der im Darm stattfindenden Zers. gelten kann, beim Diabetiker fast durchweg erhöht ist, konnte bei den beiden beschriebenen Fällen von Pentosurie stets nur ein sehr geringer Indikangehalt nachgewiesen werden. Es müsse sich demnach auch die im Körper kreisende Pentose den Mikrobien des Darmes gegenüber anders verhalten, als Glucose. Die bisher bekannten Fälle lassen einen Schluſs darauf, daſs Pentosurie eine das Leben gefährdende Anomalie des Stoffwechsels sei, nicht zu. (Berl. klin. W. **32**. 567—68. Berlin.) PROSKAUER.

Kurt Brandenburg, *Beobachtungen bei einer Vergiftung mit chlorsaurem Kali.* Es handelte sich um einen Selbstmord durch Trinken einer Lsg. von 40 g Kaliumchlorat. Das Blut zeigte noch intra vitam eine schokoladenartig braunrote Farbe und das Methämoglobinspektrum, wodurch sich das Salz als Hämoglobingift charakterisierte. Der aus den zerfallenen Blutkörperchen freigewordene Farbstoff überschwemmte den Körper und äuſserte sich in der starken Gallenabsonderung, die den massenhaft erbrochenen wss. Massen eine grünliche Färbung verlieh und den im Lauf der Vergiftung zunehmenden Ikterus veranlaſste. Nur in den ersten beiden Tagen konnte Methämoglobin im Blut und Urin nachgewiesen werden. Im Blute selbst fand eine Abnahme der roten Blutkörperchen und eine beträchtliche Vermehrung der farblosen statt. Während die Trockensubstanz normalen Blutes 21,5% und diejenige des Serums 10,7% beträgt, sank bei der Chloratvergiftung bis zum sechsten Tage die Trockensubstanz des Blutes auf 14,11%, diejenige des Serums auf 9,55% herab; am sechsten Tage, dem letzten Lebenstage, war dieselbe also bis auf 66% gefallen, während gleichzeitig die Zahl der roten Blutkörperchen bis auf 35,5% der Normalzahl herabgegangen war. Die Herabsetzung des Eiweifsgehaltes im Blute muſs auf die Zerstörung der roten Elemente bezogen werden; der Wassergehalt des Plasmas war nahezu unverändert geblieben. Vf. geht näher auf den Sektionsbefund und die Behandlung der Vergiftung ein, die für uns nichts Wissenswertes bieten. (Berl. klin. W. **32**. 583—86. Berlin. II. Med. Klinik.) PROSK.

F. W. Pavy, *Die Physiologie der Kohlehydrate. Ihre Verwendung als Nahrungsmittel und ihr Verhältnis zum Diabetes.* Aus diesem Werke interessieren vornehmlich folgende Angaben. Die animalischen und vegetabilischen Eiweifskörper gehören zu den Glykosiden. Aus ihnen läſst sich durch Einw. von Kali eine mit LANDWEHR's „tierischem Gummi" groſse Ähnlichkeit besitzende Substanz erhalten, die wie dieses mit CuO ausgefällt und später wieder dargestellt und in eine reduzierende Substanz umgewandelt werden kann. Sie giebt mit Phenylhydrazin Krystallnadeln, dialysiert

leicht, wird durch anorganische SS. in einen reduzierenden Körper übergeführt, der sich als ein Zucker erwies, aber weder gärungsfähig, noch optisch-aktiv ist. Direkt erhielt Vf. diese zuckerartige Verb. durch Behandlung der Eiweifssubstanzen mit H_2SO_4 oder Pepsinsalzsäure.

Zur quantitativen Bestimmung des Zuckers in zuckerhaltiger Fl. empfiehlt Vf. seine vor mehreren Jahren beschriebene Ammoniakkupferprobe. Die Lsg. besteht aus 4,158 g $CuSO_4$ (kryst.), 20,4 g Seignettesalz, 20,4 g Ätzkali, 300 ccm Ammoniak (D. 0,88) in 1 l Wasser. Von dieser Lsg. werden 5 oder 10 ccm unter Zusatz von ca. 20 ccm W. in eine Kochflasche gebracht, durch deren Stopfen das Ausflufsrohr einer Mohr'schen Bürette, sowie ein Glasrohr zum Entweichen von Luft u. Dampf gehen. Während des Kochens der Reagensfl. läfst man die zu untersuchende Fl. zutropfen, bis jene entfärbt ist. Die Menge der zugelassenen Fl. enthält dann 0,0025, bezw. 0,005 Glykose.

Vf. verfolgt die mit der Nahrung eingeführten Kohlehydrate auf ihrem Laufe durch den Verdauungstraktus ins Blut und in die Leber. Während das Blut im allgemeinen, auch das der Lebervene und das Pfortaderblut, im Hungerzustande u. auch nach Fleischnahrung ca. 1‰ Zucker enthalten, führt das Pfortaderblut nach Zuführung stärkehaltigen Futters bis zu 5‰ eines reduzierenden Körpers, der zwischen Maltose und Glykose steht. Dieser Zucker wird in der Leber zurückgehalten und als Glykogen aufgespeichert. Letzteres wird im normalen Leben in der Leber nicht wieder in Zucker verwandelt, dies geschieht vielmehr nur im Diabetes, bei dem die Fähigkeit der Leber, Glykogen aus Zucker zu bilden, geschwächt ist. Im normalen Organismus führen die Leberzellen das Glykogen entweder auf eine niedere Stufe der Hydratation über oder verwenden es zur Proteïd- oder Fettbildung. (Übersetzt von Grube. Leipzig und Wien. Deuticke. — Dtsch. Med. Ztg. **16**. 701.) Proskauer.

Alexander Poehl, *Zur physiologischen Chemie der Gewebssafttherapie im allgemeinen und der Spermintherapie im speziellen.* Vf. stellt in diesem Vortrage alles das zusammen, was bereits früher von ihm über das Spermin veröffentlicht wurde (**92**. II. 489. 876; **93**. I. 791; II. 975. 1099; **95**. I. 102. 926. 927). Neues bringt der Aufsatz nicht. (Dtsch. Med. Wochenschr. **21**. 475—77. Petersburg.) Proskauer.

Agrikulturchemie.

Konrad Natterer, *Über einige von dem Botaniker Dr. Otto Stapf aus Persien mitgebrachte salzhaltige Erd- und Wasserproben und deren Beziehungen zu Meeresablagerungen.* Im Anschlufs an seine Wasser- und Grundprobenanalysen aus dem Mittelmeer und aus dem Marmarameer hat Vf. einige Erd- u. Wasserproben, welche Dr. Stapf aus Persien mitbrachte, untersucht. Die vorliegende Arbeit enthält den eingehenden Bericht über diese Unters. Durch Einlegen in W., Verrühren und Filtrieren wurden die in W. l. Anteile von den unl. getrennt. Das Ungel. wurde durch Schlämmen in ganz leicht Abschlämmbares (Lehmartiges) und in ganz Grobes (Sand und Steinchen) getrennt, das Mittelfeine vernachlässigt. In zwei Tabellen werden die Befunde angegeben. Die Einzelheiten der Unters., sowie die Resultate hier anzugeben, würde zu weit führen. Es mufs daher, sowie auch bezüglich der Erörterungen des Vfs. über das Herkommen der in u. auf dem Erdboden befindlichen Salze, auf das Original verwiesen werden.

Erwähnt sei hier nur die Zus. der in W. l. Salze der verschiedenen Erdproben: 1. In W. l. Salz einer Bodenprobe aus der pflanzenlosen Salzwüste bei Khale Abdullah: 66,95% NaCl, 1,79% $MgCl_2$, 0,011% NH_4Cl, 15,86% $CaSO_4$, 2,33% K_2SO_4, 10,89% Na_2SO_4. — 2. In Wasser l. Salz der Bodenprobe der sehr sterilen Steppe

zwischen Edschijeh und Kafrun: 66,72% NaCl, 4,39% $MgCl_2$, 0,24% NH_4Cl, 1,31% KCl, 1,61% $CaCl_2$, 20,68% $CaSO_4$. — 3. In W. l. Salz der Bodenprobe eines ehemaligen Weizenackers bei Wersenäh: 4,36% NaCl, 7,53% NH_4Cl, 2,99% KCl, 15,37% $CaSO_4$, 11% Na, 4,3% Mg und 4,8% Ca an organische SS. gebunden. — 4. In W. l. Salz der Bodenprobe am Fuſse des Basaltberges Kuh-Siah: 78,11% NaCl, 3,52% $MgCl_2$, 0,113% NH_4Cl, 0,42% KCl, 12,53% $CaCl_2$, 1,39% $CaSO_4$. — 5. Salz vom Ufer des Gaukhane-Sees: 95,98% NaCl, 0,27% $MgCl_2$, 0,0015% NH_4Cl, 0,05% KCl, 2,07% $CaSO_4$, 0,04% K_2SO_4. — 6. Bittere Erde in der Nähe des bitteren Baches in der Ebene von Schiras: 4,19% NaCl, 1,22% $MgCl_2$, 49,16% $CaSO_4$, 0,57% K_2SO_4, 45,67% $MgSO_4$. — 7. Im W. des Sees von Schiras gelöstes Salz: 89,30% NaCl, 5,33% $MgCl_2$, 0,02% NH_4Cl, 1,58% $CaSO_4$, 0,63% K_2SO_4, 2,44% $MgSO_4$. — 8. Im Meerwasser gelöstes Salz: 77,19% NaCl, 11,43% $MgCl_2$, 4,07% $CaSO_4$, 2,47% K_2SO_4, 4,23% $MgSO_4$. 0,6% Na sind an Br und CO_2 gebunden.

Im Anhang berichtet Vf. über eine von **Adolf Heider** ausgeführte Analyse einer Wasserprobe aus dem Gaukhane-See in Persien. Aus den Aufzeichnungen Heider's berechnete Vf., daſs in 1000 g des W. des Gaukhane-Sees enthalten sind: 242,24 g NaCl, 8,46 g $MgCl_2$, 2,11 g $CaCl_2$, 4,72 g $CaSO_4$. Das W. ist also im wesentlichen eine gesättigte Chlornatriumlsg. (Monatshefte f. Chemie **16**. 639—73. 20/8. [4/7.*] Univ.-Lab. von Prof. Lieben.) Hesse.

O. Kellner und **A. Köhler**, *Über den Düngewert des Graukalkes.* Aus ihren vergleichenden Lösungsverss. mit sogen. Weiſs- oder Fettkalk (magnesiafreier Kalk) und Graukalk (dolomitischer Kalk) schlieſsen Vff., daſs der Magnesia ein schädlicher Einfluſs bei der Düngung nicht zuzuschreiben ist. Der Graukalk wirkt etwas langsamer, dafür aber nachhaltiger, als der Weiſskalk. (Sächs. landw. Ztg. **1895**. 24; Chem.-Ztg. **19**. Rep. 219.) Meyer.

G. Schulze, *Über die zur Klasse der 'stickstoffhaltigen organischen Basen gehörenden Bestandteile einiger landwirtschaftlich benutzter Samen, Ölkuchen u. Wurzelknollen, sowie einiger Keimpflanzen.* Vf. untersuchte eine Anzahl Samen etc. auf ihren Gehalt an organischen Basen und fand, daſs Cholin ziemlich verbreitet ist; es fand sich in dem Samen der Wicke, der Erbse, des Hanfes, in Weizenkeimen, in Erdnuſskeimen, Kokosnuſs-, Palmkern- u. Sesamkuchen, in den Knollen der Kartoffel, in etiolierten Keimpflanzen der Wicke, der gelben u. weiſsen Lupine, der Sojabohne und des Kürbis, endlich auch in Malzkeimen. Das Cholin wurde von Betain begleitet in dem Samen der Wicke, in den Weizenkeimen und in den Malzkeimen. Trigonellin oder Methylbetain der Nikotins. fand sich in den Samen der Erbse, des Hanfes und des Hafers. Das Cholin findet sich auch noch im Bockshornsamen, im indischen Hanf, in den Arekanüssen, sowie in Erdnüssen, Linsen, Baumwollsamen- und Buchenkernkuchen, sowie in einigen Pilzen (Helvella esculenta, Amanita pantherina, Boletus luridus), im Hopfen, Atropa Belladonna, Hyoscyamus, Ipecacuanhawurzel, Mutterkorn u. Rüben. Es ist nun die Frage, ob das Cholin in den Pflanzen fertig gebildet vorhanden ist, oder ob es erst während der Verarbeitung der Extrakte durch Zerfall einer kompliziert zusammengesetzten Verb. entsteht. Auf Grund seiner Unterss. glaubt Vf. annehmen zu müssen, daſs die bei der Abscheidung der Basen in Anwendung gebrachten Operationen eine Abspaltung von Cholin aus dem Lecithin nicht zur Folge haben. Da nun auſser dem Lecithin ein Pflanzenbestandteil, welcher bei der Spaltung Cholin liefert, bis jetzt nicht bekannt ist, so ist anzunehmen, daſs das Cholin in den untersuchten Objekten schon präformiert war. Das Betain, welches Vf. aus drei Objekten isolierte, ist in den Blättern von Lycium barbarum u. in den fleischigen Wurzeln der Rübe entdeckt worden; ferner fand man dasselbe in dem Samen der Baumwollstaude, in dem Samen von Artemisia Cina, Chenopodium album und in den Blättern von Solanum tuberosum. Ob das Betain sich in den Pflanzen

fertig gebildet vorfindet, kann nicht bestimmt behauptet werden, ist aber sehr wahrscheinlich. Das Trigonellin ist aufser in den Samenarten, aus dem es Vf. erhielt (Erbse, Hanf, Hafer), noch in dem Samen von Trigonella Foenum graecum nachgewiesen. Von allen diesen Basen kann nur einer, dem Cholin, Wirksamkeit im Tierkörper zugeschrieben werden, u. zwar soll dasselbe stark giftig sein; glücklicherweise befindet sich das Cholin in den untersuchten Futtermitteln in so geringer Menge, dafs von einer giftigen Wirkung nicht die Rede sein kann, jedoch ist es denkbar, dafs gewisse Nebenwirkungen der Futtermittel auf den Cholingehalt zurückzuführen sind; auch ist es möglich, dafs in einzelnen Futtermittelsorten so viel Cholin sich vorfindet, dafs dieselben schädlich wirken. Während der Keimung der Samen scheint sich die Cholinmenge zu vermehren. Beim Weizenkorn tritt eine Lokalisierung der stickstoffhaltigen organischen Basen (Cholin und Betain) im Keim ein; der Mehlkörper scheint keine nachweisbaren Mengen solcher Basen zu enthalten. (Landw. Vers.-Stat. **1895**. 23; Chem.-Ztg. **19**. Rep. 219.) MEYER.

Ludwig Hecke, *Über den Verlauf der Nährstoffaufnahme der Kartoffelpflanze bei verschiedenen Düngungen.* Nachdem von LIEBSCHER (**87**. 1474) der Zusammenhang des Düngerbedürfnisses mit dem Verlaufe der Stoffaufnahme für alle wichtigen Kulturpflanzen nachgewiesen ist (?), handelt es sich darum, zu erforschen, ob der Verlauf der Nährstoffaufnahme unter verschiedenen Verhältnissen für eine und dieselbe Pflanze ein konstanter ist oder nicht. Vf. prüfte, welchen Einfluſs in dieser Richtung die Düngung ausübt, und zwar wurde für die Unters. die Kartoffelpflanze gegenüber N, K_2O und P_2O_5 gewählt. Die Unterss. führten zu folgenden Resultaten: 1. Die Kartoffel hat während ihrer ganzen Vegetationszeit starkes Bedürfnis für alle drei Nährstoffe. — 2. Das Bedürfnis nach N ist besonders stark in der ersten, das nach K_2O in der zweiten Hälfte der Vegetation. — 3. Der Verlauf der Nährstoffaufnahme wird in regelmäfsiger Weise, wenn auch in geringem Grade, durch jene Düngung beeinfluſst, die auch eine regelmäfsige Wirkung auf die Trockensubstanzproduktion ausübte. Die für die einzelnen Nährstoffe aufgestellten Folgerungen betreffs dieses Punktes werden vom Vf. mit „aller Zurückhaltung" gegeben. — 4. Die allgemeine Charakteristik des Verlaufes der Nährstoffaufnahme wird durch die geringen Einflüsse der Düngung nicht aufgehoben, so dafs der Verlauf der Nährstoffaufnahme als eine konstante Eigentümlichkeit der Pflanzen angesehen werden muſs und somit als eine Ursache des verschiedenen Düngerbedürfnisses unserer Kulturpflanzen aufzufassen ist. (J. Landw. **43**. 285—332. Göttingen. Landw. Inst. d. Univ.) HAEFCKE.

O. Kellner, A. Köhler u. **F. Barnstein**, *Untersuchungen verschiedener Rauhfutterarten aus Wirtschaften, in denen Knochenbrüchigkeit auftritt.* Es wurden Proben verschiedener Rauhfutterarten untersucht, die in dem trockenen Jahre 1893 geerntet waren u. Wirtschaften entstammten, in denen wiederholt Knochenbrüchigkeit auftrat. Die Analysentabellen, betreffs derer auf die Originalarbeit verwiesen sei, zeigen einen ausgeprägten Mangel an P_2O_5 in allen Proben. Der direkte Beweis, dafs Knochenbrüchigkeit durch phosphorsäurearmes Futter hervorgerufen wird, ist durch Tierverss. noch nicht erbracht, wohl aber, dafs Mangel an CaO die Ursache sein kann. Da CaO und P_2O_5 in den Säugetierknochen immer in demselben Verhältnis vorkommen, so ist genügende Menge an P_2O_5 Bedingung für genügende Ablagerung von CaO in den Knochen. Nach Verss. von FITTBOGEN assimiliert die Pflanze bei mangelnder Feuchtigkeit die P_2O_5 nicht hinreichend. Es ist somit die Dürre des Jahres 1893 als Ursache des gefundenen ungenügenden Gehaltes an P_2O_5 anzunehmen. (BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **24**. 441—43. Juli. Möckern. Landw. Vers.-Stat.) HAEFCKE.

A. Liebrich, *Gerstenfuttermehl.* Das Gerstenfuttermehl wird vielfach mit den bei der Knopffabrikation bleibenden Abfällen der Steinnufs, *Phytelephas macrocarpa*,

verfälscht. Man erkennt die Verfälschung u. Mk. und kann sie quantitativ durch Erhitzung im SOXHLET'schen Dampftopf bestimmen. Hierbei bleiben von Gerste weniger als 25% ungel., von Steinnufsmehl 80%. (Chem.-Ztg. **19**. 1550. 28/8.) BODL.

Wilhelm Bersch, *Untersuchungen über die Futtermittel des Handels.* In dem „XII. Mais und Maisabfälle" betitelten Abschnitt werden die verschiedenen Maisarten, ihre Verfütterung, die Prodd. der Maismüllerei, der Maisstärkefabrikation und der Maisölgewinnung, sowie die dabei abfallenden Stoffe bezüglich ihrer Gewinnung u. ihrer Zus. eingehend besprochen. Abschnitt „XIII. Hirse und Hirseabfälle" enthält eine Beschreibung der Arten der Hirse, der Schälung derselben und der Abfälle ebenfalls mit besonderer Berücksichtigung der chemischen Zus. (Landw. Vers.-Stat. **46**. 85—116. Wien. k. k. landw.-chem. Vers.-Stat.) HAEFCKE.

John Hughes, *Fütterungsversuche mit indischen Erbsen, welche Lathyrus sativus enthalten.* Das zu den Fütterungsverss. verwendete Mehl bestand aus 65,41% indischen Erbsen, 20,63% Lathyrus sativus, 10,81% fremden Samen u. 3,15% Schmutzteilen. Die vergleichende Analyse beider Hauptbestandteile ergab folgende Zus.:

	W.	Fett	Eiweifs	Kohlehydrate	Cellulose	Asche
Indische Erbsen	11,66	1,87	25,06	51,51	6,97	2,93
Lathyrus sativus	11,20	1,70	28,29	49,32	6,73	2,76.

In der Asche beider fanden sich 0,10% SiO_2. Als Versuchstiere dienten ein 12—14jähriges Pferd und eine Kuh, die Versuchsdauer betrug 40 Tage. Bei täglicher Verfütterung von 1 Pfund des Mischmehles traten bei beiden Tieren keine nachweisbaren Schädigungen auf; nur vorübergehend waren die Kotentleerungen dünnflüssig. Vf. kann sich daher den Ansichten anderer Forscher nicht anschliefsen, nach denen Lathyrus sativus bei länger fortgesetzter Darreichung toxisch wirkt. — Unter Mikr. lassen sich Erbsen und Lathyrus sativus nach vorgängiger Aufschliefsung mit NaOH u. H_2SO_4 unschwer charakterisieren. Die äufserste Schicht der Schale beider Samen ist ziemlich ähnlich, die mittlere dagegen different: bei Lathyrus sativus treten hier korkzieherartige Spiralgefäfse auf, die bei Pisum arvense fehlen. Die beiden inneren Schichten der Samen werden bei Lathyrus sativus durch eine dünne Membran getrennt, welche grofse Ähnlichkeit mit Muslin zeigt, grofslumige runde Zellen mit dicker poröser Wandung; bei Pis. arv. dagegen sind diese Zellen nicht rund, sondern polygonal und englumig. Geringere Unterschiede weisen die Stärkekörner beider Samen auf: Lathyrus sativus hat im allgemeinen rundere Zellen, die im polarisierten Licht ein gröfseres Farbenspiel geben als die länglichen, mehr zusammengedrückten Stärkezellen von Pis. arv. — In der Diskussion wird hervorgehoben, dafs unter Lathyrus sativus mindestens zwei verschiedene Spezies zusammengefafst werden, von denen die eine sicherlich toxisch wirke, während die andere indifferent sei. Die divergierenden Angaben über die physiologische Wirkung von Lathyrus sativus finden hierdurch eine befriedigende Auflösung. (Analyst **20**. 169—73. [5/6*. London.].) HEFELMANN.

Analytische Chemie.

G. Vortmann, *Elektrolytische Bestimmung der Halogene.* (II. Mitteilung.) Die früher mitgeteilte Methode (**94**. II. 296) hatte die Schwierigkeit, dafs das AgJ an der Anode nicht haften wollte. Vf. benutzt jetzt uhrglasförmige Silberscheiben, Durchmesser 6 cm, mit einem Loch in der Mitte ($1^1/_2$—2 mm Durchmesser), durch welches ein Platindraht gesteckt und mit Schraubenmuttern befestigt wird. Die Anode wird unterhalb der Kathode (Platinscheibe von 5 cm Durchmesser) ange-

bracht. Die Elektrolyse wird in Krystallisierschalen von 100—150 ccm Inhalt vorgenommen, Spannung 1,9—2 Volt, bei warmer Lsg. 1,2—1,3 Volt. Gegenwart von Sulfaten, Nitraten, Acetaten und Oxalaten ist nicht störend, Ammoniumsalze dürfen nicht zugegen sein. — Verss. zur Feststellung des Verhaltens der Anode in halogenfreier, alk. Fl. ergeben, daſs bei 2 Volt. eine gut haftende Schicht von Silbersuperoxyd auf der Anode sich niederschlägt, beim Erhitzen bis zur Zers. ist Gewicht der Anode unverändert. Bei Zusatz von 2—3 g Seignettesalz zur alkalischen Lsg. werden Teilchen des Silbersuperoxyds abgelöst, zu Silberoxyd reduziert und Trübung der Fl. bewirkt. Verlust der Anode in diesem Fall nach 15 Stdn. 0,0052 g. — Die mit AgJ bedeckte Elektrode wird nach beendigter Elektrolyse nach Stromunterbrechung aus der Fl. genommen, mit reinem W. in langsamem Strahl abgewaschen, über einer kleinen Flamme vorsichtig erhitzt u. auf einem Uhrglas bei 100—110° $^1/_4$—$^1/_2$ Stde. im Luftbade getrocknet. Die Elektrode wird dann in einer Eisenschale etwa 0,5 cm vom Boden aufgehängt, mit einem in der Mitte zersprengten Uhrglas bedeckt und im Bunsenbrenner erhitzt, bis das AgJ eine hochrote Farbe angenommen hat. — Die Regenerierung der Elektrode findet in der Weise statt, daſs man sie als Kathode in NaOH bringt und einen Strom von 2 Volt durchleitet. Das reduzierte schwammige Silber läſst sich mit einer Bürste entfernen. — Das Ende der Elektrolyse wird daran erkannt, daſs man entweder einige Tropfen der Fl. auf Jod prüft oder die erste Elektrode durch eine zweite ersetzt und nach $^1/_2$ Stunde feststellt, ob sie an Gewicht zugenommen hat.

Vf. giebt nun auf Grund vorstehender Erörterungen zwei Verff. an. Erstes Verfahren. Die Lsg. des Jodids in W. wird mit 10 ccm 10%ig. NaOH versetzt und auf 150 ccm verd. Die Anode wird 0,5 cm vom Boden befestigt, 2 cm darüber die Kathode aus Kupfer. Unter Anwendung von 1,94—2 Volt wurde elektrolysiert, bis das auf der Anode befindliche AgJ sich stellenweise bräunlichviolett färbt, dann wird die Fl. auf Jod geprüft. Sobald sie jodfrei ist, muſs der Strom unterbrochen und die Anode herausgenommen werden. Die mit oder ohne Zusatz von Seignettesalz angestellten 13 Analysen ergaben mit den berechneten gut übereinstimmende Zahlen. — Zweites Verfahren. Die angewandte Fl. ist wie bei dem ersten Verf. Nach 4—5-stündigem Elektrolysieren wird die Anode herausgenommen, über einer Schale abgespült, getrocknet und gewogen. Die noch jodhaltige Lsg. wird zu den Waschwässern gegeben, mit Seignettesalz und 3 ccm 10%ig. NaOH versetzt, eine frische Elektrode hineingebracht, auf 60—70° erwärmt und ein Strom von 1,2 bis 1,3 Volt durchgeleitet. Nach 2 Stdn. wird dieses Verf. nochmals wiederholt. Bei der dritten Elektrode fand gewöhnlich keine Gewichtszunahme mehr statt. Die Beleganalysen zeigen gute Resultate. — In Jodaten kann die Bestimmung des Jods in derselben Weise vorgenommen werden. — Vf. hofft, bald über die elektrolytische Bestimmung von Brom und Chlor berichten zu können, welche leichter auszuführen sein dürfte, als die Bestimmung des Jods. (Monatshefte f. Chemie **16**. 674—83. 20/8. [11/7.*] Wien. Univ.-Lab. von Prof. Lieben.) Heser.

B. Neumann, *Welche elektrolytischen Methoden sind in der analytischen Praxis mit Vorteil verwendbar?* Vf. will an Stelle anderer analytischer Methoden nur diejenigen elektrolytischen für die Praxis gelten lassen, welche bei gröſserer Einfachheit der Manipulation oder gröſserer Genauigkeit in nicht allzu langer Zeit (etwa 6 Stdn.) ausgeführt werden können. Verff., welche 12 und mehr Stunden beanspruchen, wie die meisten mit Oxalaten, Tartraten, Phosphaten und Cyaniden arbeitenden, sind ungeeignet. Eine brauchbare Methode muſs ferner durch Stromschwankungen in gewissen Grenzen unbeeinfluſst sein, und die Anwendung so groſser Substanzmengen, bezw. Mengen des abzuscheidenden Metalles gestatten, daſs geringe Versuchsfehler bei Umrechnung in Prozente nicht bemerkbar ins Gewicht fallen. Handelt es sich

um elektrolytische Trennungen, so sind nur diejenigen Verff. brauchbar, welche einen Bestandteil als Superoxyd an der Kathode, einen anderen als Metall an der Anode abscheiden, aufserdem noch einige, bei denen durch Zusatz starker Mineralss. die Abscheidung eines oder mehrerer Bestandteile verhindert wird. Die übrigen, insbesondere die Trennungen durch Spannungsunterschiede sind infolge der einzuhaltenden geringen Spannungen zu zeitraubend. Die elektrolytische Halogenbestimmung ist trotz genauer Resultate nur von theoretischem Wert, da die abscheidbare Halogenmenge durch die Elektrodenfläche begrenzt und eine Trennung der Halogene nicht möglich ist. (Wird fortgesetzt.) (Ztsch. Elektrotechn. u. Elektrochemie **2**. 231—35. Stolberg.) SCHMITZ-DUMONT.

Arthur Bornträger, *Kaliumtetroxalat als Urtitersubstanz für Laugen.* Gegen die Verwendung des Kaliumtetroxalats als Urtitersubstanz hatte Vf. früher eingewendet, dafs dasselbe W. enthält, das es bei 128° verliert, und infolge dessen verwittern könne. WELLS und neuerdings W. FREAR u. HINMAN bestätigen die Vermutungen Vfs. und kommen zu dem Schlusse, dafs sich das Salz als Urtitersubstanz nicht eigne. (Z. anal. Chem. **34**. 431—32. Portici. Gabinetto di Tecnologia della R. Scuola Superiore di Agricoltura.) HEFELMANN.

M. Radais, *Über ein neues Verfahren zur Darstellung und Anwendung des Karminborats*, An Stelle einer wss. Karminboratlsg. zu histologischen Unterss. stellt Vf. durch Kochen von 2 g Karmin, 8 g Borax und 200 g 70%ig. A. (20 Minuten) eine alkoh. Lsg. dar, welche genau 70%ig sein soll. Die vorher mit 70%igem A. befeuchteten zu färbenden Schnitte werden mindestens 10 Minuten in die Karminlsg. gelegt, darauf anfangs mit 70%ig., dann successive mit immer stärker werdendem A. und schliefslich mit absol. A. gewaschen. Auf diese Weise gelingt es, eine schöne Färbung der Zellmembranen, ohne den Zellinhalt zu zerstören (wie bei Anwendung der wss. Lsg.), zu erhalten, indem eine Fällung der färbenden Substanz im Inneren der Zelle vermieden wird. Diese Karmintinktur ist auch für die doppelte Färbung, z. B. Karmin und Jodgrün oder Methylenblau, geeignet. (J. Pharm. Chim. [6.] **2**. 149—51. 15/8.) V. SODEN.

R. Fresenius, *Über den Nachweis und die quantitative Bestimmung des chlorsauren Kalkes im Chlorkalk.* Wird $CaCO_3$-haltiges $Ca(OH)_2$ auf Chlorkalk verarbeitet oder Chlorkalk längere Zeit aufbewahrt, so entsteht mehr oder weniger $Ca(ClO_3)_2$. LUNGE und SCHOCH fanden in einem sehr guten Chlorkalk 0,2% Cl in Form von Chlorat, PATTINSON in lange aufbewahrtem Chlorkalk bis zu 1,37% Chlorat-Cl. — Zum qualitativen Nachweis des Chlorats benutzt Vf. die Eigenschaft der Hypochlorite, Pb-Acetat unter Bildung von PbO_2 zu zers., während Chlorate dabei unverändert bleiben. 20 g mit W. fein geschlämmten Chlorkalkes werden mit Wasser auf 1000 ccm gebracht, die Lsg. durch ein trockenes Filter filtriert und 50 ccm Filtrat mit Pb-Acetatlsg. in einigem Überschufs gefällt. Der anfangs weifse Nd. von $PbCl_2$ und $Pb(OH)_2$ wird bald gelb und unter Freiwerden von Cl braun, geht also in PbO_2 über:

$$Ca(ClO)_2 + PbCl_2 = PbO_2 + CaCl_2 + Cl_2.$$

Hierauf setzt man noch etwas Pb-Acetat hinzu, läfst die Mischung unter Umschütteln im offenen Kolben bis zum Verschwinden des Cl-Geruches stehen (8 bis 10 Stunden):

$$2Pb(C_2H_3O_2)_2 + Cl_2 + 2H_2O = PbCl_2 + PbO_2 + 4C_2H_4O_2,$$

filtriert den Nd. ab, entbleit das Filtrat durch verd. H_2SO_4, versetzt mit wenig Indigolsg. u. fügt dann tropfenweise wenig H_2SO_3-Lsg. hinzu. Bei Ggw. von $HClO_3$ wird diese durch SO_2 reduziert u. das entwickelte Cl entfärbt die Indigolsg. Man hüte sich vor einem

zu grofsen SO_2-Zusatz, da sonst Cl zu HCl reduziert wird. Bei der quantitativen Chloratbestimmung wäscht man den aus PbO_2 bestehenden Nd. mit W. völlig aus, konz. das Filtrat, versetzt es mit Na_2CO_3, filtriert nach einiger Zeit von $PbCO_3$ und $CaCO_3$ ab, verdampft das Filtrat auf dem Wasserbade fast zur Trockne, bringt in ein geeignetes Kölbchen und bestimmt $HClO_3$ nach BUNSEN durch Erhitzen mit konz. HCl, Einleiten des entwickelten Cl in KJ-Lsg. u. Titrieren des J mit $Na_2S_2O_3$ oder nach FINKENER (FRESENIUS, Anl. z. quantit. Anal. VI. Aufl. I, 532). 6 At. J entsprechen 1 Mol. $HClO_3$. (Z. Anal. Chem. **34**. 434—36. Wiesbaden. Lab. Vfs.) HEFELMANN.

Ludwig Vanino, *Arsenige Säure und Kaliumpermanganat.* (Ein mafsanalytischer Vers.) Mit H_2SO_4 angesäuerte k. As_2O_3-Lsg. liefert mit $KMnO_4$ eine Braunfärbung, da $KMnO_4$ nicht sofort vollständig zu MnO reduziert wird. In der Wärme tritt anfangs sofortige Entfärbung ein und erst später eine Braunfärbung, die aber einen geringen Überschufs von $KMnO_4$ noch gut erkennen läfst. Ein sicheres Ergebnis wird aber auf alle Fälle erzielt, wenn man die As_2O_3-Lsg. bei Ggw. verd. H_2SO_4 mit überschüssiger $KMnO_4$-Lsg. bei ca. 70° versetzt und den Überschufs mit einer genau eingestellten H_2O_2-Lsg. zurücktitriert. (Z. anal. Chem. **34**. 426—31.) HEFELMANN.

Viktor Vedrödi, *Eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks neben Nikotin im Tabak.* Früher hatte Vf. behauptet (**93**. II. 154), dafs KISSLING's Nikotinbestimmungsverfahren zu hohe Resultate liefere, weil ein Teil des im Tabak enthaltenen Albumins infolge der Einw. des NaOH unter Abgabe von NH_3 zersetzt werde, oder aber, weil bei der Extraktion des Tabaks mit Ä. ein Teil des NH_3 in die äther. Lsg. übergehe. KISSLING (**93**. II. 987) entgegnete damals, dafs Vfs. Einwände nicht zutreffend seien, weil er u. a. zur Kontrolle des KISSLING'schen Verf. NH_3-reichere Fll. verwendet habe, als wie sie aus Tabak erhalten werden. Bei Wiederholung seiner Verss. kommt Vf. zur Überzeugung, dafs zu hohe Resultate weniger von dem beim Sd. des Tabaksextraktes mit NaOH sich aus Eiweifs entwickelnden NH_3 herrühren, noch auch von dem in der äth. Nikotinlsg. zurückgebliebenen NH_3, sondern von dem aus der Lsg. durch den Wasserdampfstrom mitgerissenen NaOH. Deshalb modifizierte Vf. KISSLING's Verf. derart, dafs er das Ä.-Extrakt mit ca. 100 ccm mischte, zuerst den Ä., darauf das W. ohne Dampfstrom abdestillierte und jedes Destillat für sich gesondert auffing. Der Inhalt des Destillationskolbens wurde bei der Destillation fast zur Trockne gebracht und der Dampfstrom nach der Dest. dazu benutzt, die letzten Reste des im Luftraum des Kolbens und des Kühlers befindlichen Nikotins in die Vorlage zu treiben. Das Vermischen des vom Ä. befreiten Extraktes mit NaOH-Lsg. vor der Dampfdestillation hält Vf. für überflüssig. Bei der Modifikation Vfs. wird allerdings ein Teil des Nikotins unter Abspaltung von NH_3 zersetzt, was jedoch auf die titrimetrische Bestimmung ohne Einfluſs ist. — Je 10 g nikotin- u. NH_3-freien Tabakspulvers, das mit 10 ccm Nikotinlsg. (= 0,3 g Nikotin) und 10 ccm alkoh. NaOH-Lsg. vermischt wurde, unterwarf Vf. dem beschriebenen Verf. und erhielt in zehn Verss. durch Titration der Ä.-Lsg. 0,023 bis 0,057 g Nikotin, durch Titration der wss. Lsg. 0,231 bis 0,253 g Nikotin, bei den Lsgg. zusammen 0,282 bis 9300 g Nikotin, im Mittel 0,297 g Nikotin.

Zur NH_3-Bestimmung im Tabak bringt man 20 g Tabakspulver in den KISSLING'schen Destillierkolben, gieſst hierzu 10 ccm alkoh. NaOH-Lsg. und 100 ccm W., destilliert bis zur Trockne und treibt das in der Kolben- und Kühlerluft befindliche Nikotin und NH_3 mit Dampfstrom in die Vorlage. Man titriert das Destillat mit $^1/_2$N.-H_2SO_4, zieht von dem Verbrauch die bei der Titrierung des aus 20 g Tabak erhaltenen Nikotins verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_2$N.-H_2SO_4 ab und berechnet die Differenz auf NH_3. Beleganalysen sehr befriedigend. (Z. Anal. Chem. **34**. 413—20.) HEFELMANN.

R. Fresenius und **E. Hintz**, *Bestimmung des Urans in Phosphorsäure und Arsensäure enthaltenden Erzen.* In P_2O_5 und As_2O_5 enthaltenden Erzen gelingt es nur nach wiederholten Fällungen, den aus As_2S_3, CuS und S durch H_2S aus saurer Lsg. erhaltenen Nd. Ur-frei zu erhalten und Fe von Ur zu trennen. Um Ur von P_2O_5 und As_2O_5 zu scheiden, versuchen Vff. die Fällung mit K_4FeCy_6. Der Nd. von Uranferrocyanid ist direkt nicht filtrierbar, setzt sich aber bei Sättigung der Lösung mit NaCl rasch ab, läßt sich leicht filtrieren und mit NaCl-Lösung auswaschen. — Gang der Analyse: Man scheidet zunächst aus der salpetersauren, salzsauren oder Königswasserlsg. wie üblich SiO_2 ab, versetzt die schwach salzsaure Lsg. mit überschüssigem K_4FeCy_6 und sättigt die Fl. mit NaCl. Der Ur-, Cu- und Fe-Ferrocyanid enthaltende Nd. wird durch Dekantieren und Auswaschen mit verd. NaCl-Lsg. gereinigt und mit verd. KOH-Lsg. h. behandelt. Nach Abscheidung der Hydroxyde filtriert man die Fl., wäscht den Nd. durch Dekantieren und schließlich durch NH_3 und NH_4Cl enthaltendes Wasser ununterbrochen aus, bis in einer anzusäuernden Tropfprobe kein K_4FeCy_6 mehr nachzuweisen ist. Die Hydroxyde l. sich klar in HCl. — Die Lsg. der Metallchloride ist frei von P_2O_5 und As_2O_5; dieselbe wird konz., die freie S. größtenteils mit NH_3 abgestumpft und mit $(NH_4)_2CO_3$ gefällt. Das ungel. $Fe(OH)_3$ wird abfiltriert, mit $(NH_4)_2CO_3$-haltigem W. ausgewaschen, das Filtrat mit HCl angesäuert und Cu durch H_2S h. gefällt. CuS war stets Ur-frei. Das Filtrat vom CuS wird konz., Ur durch NH_3 abgeschieden und durch Glühen im unbedeckten Tiegel in Ur_3O_8 übergeführt und gewogen. Zur Kontrolle wird dasselbe durch Glühen im H-Strom in UrO_2 umgewandelt. — Resultate sehr befriedigend. (Z. Anal. Chem. **34**. 437—39. Wiesbaden. Labor. von R. Fresenius.)

Hefelmann.

Karl von Uslar, *Beiträge zur Trennung des Quecksilbers von den Metallen der Arsen- und Kupfergruppe.* Polstorff und Bülow haben gezeigt (**91**. II. 227), daß man Hg von Pb, Ag, Bi, Cu, As und Sb trennen kann, indem man die Sulfide derselben mit einem Gemisch aus K_2S- und KOH-Lsg. behandelt; PbS, Ag_2S, Bi_2S_3 u. CuS bleiben völlig ungel. zurück, während HgS mit As_2S_3 und Sb_2S_3 glatt in Lsg. geht. Aus dieser Lsg. wird HgS durch NH_4Cl quantitativ ausgefällt, während As_2S_3 und Sb_2S_3 vollständig gel. bleiben. Unbrauchbar erwies sich das Verfahren für die Trennung des Hg von Cd und von Sn. Polstorff hat nun versucht, Hg von den Metallen der As- u. Cu-Gruppe nach H. Rose durch Abscheidung als HgCl mittels H_3PO_2 zu trennen. Der Erfolg war nur zum Teil befriedigend; denn in vielen Fällen schien es, daß andere Metallchloride lösend auf HgCl einwirkten. Dem mittlerweile verstorbenen Vf. gelang es, Hg von allen hier in Frage kommenden Metallen mit alleiniger Ausnahme des Sn mittels H_3PO_2 zu trennen. H_3PO_2 wurde durch Zerfließenlassen von P an der Luft hergestellt und der erhaltene Sirup mit dem vierfachen Gewicht W. verdünnt.

Ausführung. Die mit HCl oder HNO_3 versetzte Lsg. der Metalle wurde auf 150 ccm verd., auf ca. 40—45° erwärmt, H_3PO_2 hinzugefügt und unter öfterem Umrühren 5—6 Stunden stehen gelassen. Hierauf wurde der Nd. gesammelt, mit stark verdünnter HCl oder HNO_3 ausgewaschen, das Filtrat zur Nachprüfung nochmals mit H_3PO_2 versetzt und einige Stunden bei 40° stehen gelassen. Im Filtrat wurden die anderen Metalle nach bekannten Verff. abgeschieden. Das Filter mit dem HgCl-Nd. wurde im Becherglas mit 0,5 g $KClO_3$ u. 25 ccm 25%ig. HCl zuerst einige Stunden kalt behandelt u. dann bis zum Verschwinden des Cl-Geruches auf dem Wasserbade erwärmt. In der filtrierten Lsg. wurde Hg als HgS gefällt und der Nd. mit K_2S-KOH-Lsg. digeriert. Ein etwaiger Rückstand, der nur bei Ggw. von Pb und Bi auftrat, wurde mit der Hauptlsg. der übrigen Metalle vereinigt. Hg wurde aus der alk. Lsg. durch NH_4Cl gefällt, HgS wieder in $KClO_3$ und HCl gel., abermals ge-

fällt und auf tariertem Filter gesammelt und gewogen. — Bei allen Trennungen zeigte sich, daſs HgCl in salpetersaurer Lsg. nicht partiell zu Hg reduziert wird, während in salzsaurer Lsg., zumal bei Ggw. gröſserer Mengen von HCl, die Reduktion durch H_3PO_2 bis zum Metall geht. Es empfiehlt sich daher, möglichst mit salpetersaurer Lsg. zu arbeiten. Die Beleganalysen lehren, daſs Hg auch bei gleichzeitiger Ggw. von Pb, Bi, Cu, Cd, As und Sb durch H_3PO_2 vollständig gefällt wird; der HgCl-Nd. reiſst aber stets geringe Mengen anderer Metallverbb., Bi- und Pb-Verbb., mit nieder. Die Trennung von Pb verläuft nur in salpetersaurer Lsg. glatt, diejenige von Bi ist nur in HCl-Lsg. durchführbar und auch dann nicht befriedigend. Bei Ggw. von Sn versagt das Verf., weil $SnCl_4$ lösend auf HgCl einwirkt. (Z. Anal. Chem. **34**. 391—413. Göttingen. Univ.-Lab. [Polstorff].) Hefelmann.

Ed. Hirschsohn, *Über eine neue Reaktion auf Gurjunbalsam.* Beim Kochen von Gurjunbalsam mit alkoh. Zinnchlorürlsg. entsteht eine intensiv rote Färbung, welche nach einiger Zeit blau wird. Die verschiedenen Copaivabalsamsorten, sowie andere Balsame und Harze, wie Perubalsam, Canada-, Mekka-, Tolubalsam, Benzoë-, Galbanum-, Asafoetida-, Olibanum-, Mastixharz und andere zeigen diese Rk. nicht. Bei der Unters. kocht man 1 Vol. Balsam mit 3 Vol. 95%ig. A. und 1 Tl. kryst. $SnCl_2$ bis zur vollständigen Lsg. Ein mit nur 5% Gurjunbalsam versetzter Copaivabalsam wird unter diesen Bedingungen beim Aufkochen rot und nach einer Stunde blau. Das aus Gurjunbalsam gewonnene äth. Öl zeigt dieselbe Rk. (Pharm. Z. f. Rufsland **34**. 499—501. 6/8.) v. Soden.

Ed. Hirschsohn, *Über den Nachweis des Kolophoniums im Guajakharz und im Tolubalsam.* Die fein verriebenen Prüfungsobjekte werden mit der 4—5-fachen Menge PAe. geschüttelt, PAe. abfiltriert und das Filtrat mit dem gleichem Volum Cu-Acetatlsg. ($^1/_{1000}$) durchgeschüttelt; es darf keine grüne Färbung des PAe. eintreten. (Pharm. Z. f. Rufsland **34**. 513—15. 13/8.) v. Soden.

Ed. Hirschsohn, *Zur Prüfung des Copaivabalsams auf Kolophonium.* Nach Gehe & Co. giebt ein mit Kolophonium oder Fichtenharz verfälschter Balsam mit 10 Tln. NH_3-Fl. eine Mischung, welche nach einiger Zeit gelatiniert. Dasselbe soll der Fall sein, wenn man den seines äth. Öles befreiten Balsamrückstand mit 5 Tln. NH_3-Fl. verreibt. Verfassers Untersuchungen haben diese Gelatinierung nicht bestätigt, was wahrscheinlich auf der Thatsache beruht, daſs es Koniferenharze giebt, welche mit NH_3-Fl. keine gallertartige M. bilden. (Pharm. Z. f. Rufsland **34**. 515 bis 517. 13/8.) v. Soden.

Friedrich von Görne, *Über die Rolff'sche Butteruntersuchungsmethode.* Diese Methode (S. 422) giebt nach Vfs. Prüfung keine brauchbaren Resultate; eine Flockenbildung in der Ätherschicht, welche beim Ausschütteln von mit Margarine verfälschten Butterproben auftreten soll, konnte nicht konstatiert werden. Zu denselben Ergebnissen ist **O. Keil** (Groſs-Salze) gelangt. (Pharm. Ztg. **40**. 537. 17/8. Amtl. Unters.-Stat. für Butterunterss. Magdeburg.) v. Soden.

E. Hirschsohn, *Beitrag zum Nachweis von fettem Öl im Copaivabalsam.* 1. 20 bis 40 Tropfen des zu prüfenden Balsams werden mit 1—2 ccm einer Lsg. von 1 Tl. NaOH in 5 Tln. 95%ig. A. aufgekocht; die Mischung darf weder beim Abkühlen, noch auf Zusatz von 2 Vol. Ä. u. Abkühlen auf 0° gallertartige Ausscheidungen geben. — 2. Eine Mischung von 1 Vol. Balsam mit 3 Vol. 90%ig. A. darf nach einer Stunde keine Öltropfen abscheiden. (Pharm. Z. f. Rufsland **34**. 497—99. 6/8.) v. Soden.

R. Glan, *Einige Mitteilungen über Reduktionserscheinungen nicht diabetischer Harne gegenüber alkalischer Wismuttartratlösung (Nylander's Reagens).* Kranke,

welche mit Trional behandelt waren, lieferten einen Harn, welcher das NYLANDER'sche Reagens reduzierte, aber weder die Phenylhydrazin-, noch die Gärungsprobe gab. (Hämatoporphyrinurie konnte Vf. nach Trionaldarreichung nie beobachten.) Das Gleiche gilt vom Sulfonal. Die Harne färben sich anfangs beim Erhitzen gelblich und nehmen dann allmählich eine dunkelbraune bis schwarze Färbung an mit entsprechend gefärbten Ndd. Salolharn verhielt sich ähnlich, unterscheidet sich aber von den erwähnten Harnen dadurch, daſs sich die Dunkelfärbung auf den Nd. beschränkte, während die Fl. nach dem Absetzen heller erschien. — Von physiologischen Harnbestandteilen können, wenn sie in gröſserer Menge auftreten, mit dem Reagens einen schwarzen Nd. geben: Kreatin, Harnsäure, Indikan, Uroerythrin (Milchzucker). Von pathologischen Körpern auſser Glykose: Eiweiſs, Pentose, Maltose; von Medikamenten: Rhabarber (nach SALKOWSKI), Senna, Kairin, Eukalyptustinktur, Terpentinöl und Chinin in gröſseren Dosen, Chloral (Urochlorals.?). (Dtsch. Med. Ztg. **16**. 689. Düsseldorf-Grafenberg.) PROSKAUER.

v. **Grueber**, *Untersuchungsmethoden der Kunstdüngemittel.* Zusammengestellt von den Mitgliedern der analytischen Kommission des Vereins Deutscher Dünger-Fabrikanten. Es werden die bewährtesten Verff. zur Bestimmung von W., Unlöslichem, P_2O_5 in Superphosphaten, Rohmaterialien und Thomasmehl, von K_2O in Kalisalzen, Al_2O_3 und Fe_2O_3 in Phosphaten, N in seinen verschiedenen Formen bis in die kleinsten Einzelheiten besprochen. Neues zur Kritik der einzelnen Verfahren wird nicht gebracht. (Z. Angew. Ch. **1895**. 504—16.) SCHMITZ-DUMONT.

F. Gantter, *Gasvolumetrische Bestimmung des Glycerins in freiem Zustande und in den Fetten.* Glycerin wird bekanntlich durch $K_2Cr_2O_7$ u. H_2SO_4 vollständig zu CO_2 und H_2O oxydiert, und zwar, wie HEHNER nachwies, auch in verd. Lösung. Am einfachsten geschieht die Bestimmung auf gasvolumetrischem Wege. In den Entwicklungskolben des Gasvolumeters Vfs. (**93**. II. 897) bringt man 3 g festes $K_2Cr_2O_7$ und 5—10 ccm der zu zers. Glycerinlsg. und in die Einlaſspipette 10 ccm verd. H_2SO_4 (2 Vol. S. + 1 Vol. W.). In 10 ccm Glycerinlsg. seien nicht mehr als 300 mg Glycerin enthalten. Nach Zus. und Einstellung des App. l. man zunächst durch gelindes Erwärmen die Hauptmenge des $K_2Cr_2O_7$, worauf man tropfenweise H_2SO_4 einfallen läſst. Die CO_2-Entw. beginnt sofort sehr gleichmäſsig u. setzt sich anfangs ohne Erwärmen von selbst fort. Nach Zugabe aller H_2SO_4 erhitzt man allmählich zu lebhaftem Sd. und unterhält dasselbe ununterbrochen 15 Min. lang. Zur Kondensation des entwickelten Wasserdampfes schaltet man zwischen Entwicklungskolben u. Einlaſspipette das bei der N-Bestimmung benutzte leere Absorptionsrohr C ein, in dem sich ca. 2 ccm W. ansammeln. Nach beendeter Oxydation läſst man den Kolben zunächst an der Luft abkühlen, bringt ihn im Kühlcylinder auf die Anfangstemperatur und bestimmt das Volum der entwickelten CO_2. Die ganze Operation dauert nur eine Stunde. Nach der Gleichung:

$$C_3H_8O_3 + O_7 = 3CO_2 + 4H_2O$$

entsprechen 92 mg Glycerin 132 mg CO_2, oder 1 mg CO_2 entspricht 0,696 mg Glycerin. Hat man bei Normalbestimmungen gefunden, daſs 1 ccm CO_2 = 1,859 mg ist (vgl. **93**. II. 897), so ist:

1 mg CO_2 = 0,537 ccm CO_2 = 0,696 mg Glycerin
oder: 1 ccm CO_2 = 1,296 mg Glycerin.

Resultate bei Gehaltsbestimmung reiner verd. Glycerine stimmten unter sich auch in starker verd. Lsg. überein.

Bei dieser Gelegenheit stellte Vf. auch Verss. über die *Flüchtigkeit des Glycerins* an. 50 ccm 5%ig. Lsg. eines Handelsglycerins ergaben vor u. nach dem Eindampfen

auf dem Wasserbad den nämlichen CO_2-Wert. Glycerin ist also bei Wasserbadtemperatur nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Um festzustellen, wie sich das Glycerin nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade nach längerem Trocknen bei 100° verhält, wurden 5 ccm 5%ig. Glycerinlsg. im Zersetzungskolben zum Sirup eingedampft und dann bei 100° getrocknet. Es ergab sich:

Sofort nach dem Eindampfen						0 %	Verlust
Nach einstünd.	Trocknen	bei	100°			0,8 „	„
„ zweistünd.	„	„	„			1,8 „	„
„ dreistünd.	„	„	„			2,5 „	„
„ vierstünd.	„	„	„			5,6 „	„

Die Verflüchtigung des Glycerins beginnt somit erst, wenn alles Wasser völlig verdampft ist.

In gleicher Weise wurde festgestellt, daſs Glycerin mit Alkoholdämpfen nicht flüchtig ist.

1. Wertbestimmung des reinen Glycerins. 5 ccm 5%ig. Lsg. dienen zur Analyse. — 2. Wertbestimmung des Rohglycerins. Man wägt 5,184 g Rohglycerin ab, spritzt dasselbe in einen 100 ccm-Kolben, setzt etwas Ag_2O u. Bleiessig bis zur schwach alk. Rk. hinzu (nach O. Hehner), füllt bis zur Marke auf und filtriert durch ein trockenes Filter. Vom Filtrat verwendet man 5 ccm zur Bestimmung. — 3. Glycerin in Fetten. 5,184 g Fett (4 × 1,296) verseift man mit 5 ccm 50%ig. NaOH-Lsg. in einer Porzellanschale unter Umrühren. Nach 10 Min. l. man die Seife unter Zusatz von 30 ccm h. W., versetzt mit verd. H_2SO_4 bis zur entschieden sauren Rk. u. erwärmt, bis die Fettss. klar geschm. sind. Hierauf filtriert man durch ein angefeuchtetes Doppelfilter in einen 100 ccm-Kolben, wäscht aus und füllt zur Marke auf. 5 ccm des Filtrats dienen zur gasvolumetrischen Bestimmung. Ist das Filtrat nicht ganz klar, so filtriert man nochmals durch ein trockenes Filter. (Z. Anal. Chem. **34**. 421—26. Heilbronn a. N. Chem. Lab. Vfs.) Hefelmann.

Technische Chemie.

G. Nivière und **A. Hubert**, *Die Verfälschung und die Analyse des Absinths.* Die geringeren alkoholärmeren Absinthe sind häufig mit Veronica und Brennnessel verfälscht und erhalten dann, um das Aussehen des unverfälschten Absinths nachzuahmen, Zusätze von Farbstoffen, wie Lichtblau, und von Harzen, um die beim Vermischen mit W. entstehende Trübung zu erzeugen. Der reine Absinth verdankt seine Farbe dem Chlorophyll und einem in der Artemisia pontica enthaltenen, dem Indischgelb ähnlichen Farbstoff, seine Trübung mit W. verschiedenen äther. Ölen (Fenchel-, Anis-, Absinthöl). Zur Analyse verdampft man 20 ccm Absinth auf dem Wasserbade u. extrahiert den Rückstand mit Chlf. Dasselbe nimmt das Chlorophyll auf. Giebt der Rückstand nur mit W. noch eine gefärbte Lsg., so war künstlich gefärbt. Durch Ausschütteln der wss. Lsg. mit Amylalkohol geht Lichtblau in Lsg., und das W. bleibt gelb gefärbt. Ferner verd. man 100 ccm Absinth mit 300 ccm W. u. destilliert, bis das W. klar übergeht. Harze bleiben im Rückstand u. können mit Chlf. extrahiert werden. Bei reinem Absinth darf der Chlf.-Rückstand nicht mehr als 0,5 g pro Liter betragen. (Mon. scient. [4.] **9**. II. 566. August.) Mühlert.

Jean Effront, *Beiträge zur Kenntnis der Amylase.* Die Wertbestimmung des Malzes gründet sich bekanntlich auf die von Kjeldahl gemachte Beobachtung, daſs bei genügendem Überschuſs von Stärke die Menge der gebildeten Maltose proportional ist der Menge der vorhandenen Diastase. Wenn die Analyse, so wie sie heute üblich

ist, für die Praxis Wert haben soll, bedürfen folgende drei Punkte der Aufklärung. 1. Läfst sich aus dem Malz durch 6-stünd. Digerieren mit W. alle Diastase extrahieren? 2. Ist die Wirkung des Malzes in der Praxis, d. h. ohne Überschufs von Stärke, dieselbe wie bei der Analyse? 3. Ist der Wert des Malzes durch seine zuckerbildende Kraft allein bestimmt, und steht seine verflüssigende Kraft dazu in Beziehung?

Die Löslichkeit der wirksamen Substanz des Malzes. Von 35 angestellten Proben war nur bei 26 nach 6 Stdn. alle Amylase in Lsg. gegangen; bei den übrigen 9 teils erst nach 12 Stdn. Auf die Schnelligkeit der Extraktion ist die Temperatur von grofsem Einflufs. Bei 15—30° ist sie in 18 Stdn. vollständig, bei 30—45° in 8 Stdn., bei 55—60° in 3 Stdn., bei 60—65° in 1 Stde. Über diese Zeitpunkte hinaus findet rasch Schwächung der wirksamen Substanz statt. Bei 35—40° ist die Ausbeute an Amylase am gröfsten, bei 60°, der in der Praxis üblichen Temperatur der Verzuckerung, werden nur 40—50% der im Malz vorhandenen Diastase ausgenutzt.

Die Veränderungen des Malzaufgusses. Die Lsgg. der Diastase verändern ihre Wirksamkeit unter dem Einflufs der Temperatur. Bei 40° gehen sie um 3—10%, bei 45° um 10—20%, bei 50° um 10—35%, bei 60° um 30—50% zurück. Die Dauer der Erwärmung ändert das Resultat kaum, Antiseptika (z. B. Ammonfluorür) üben eine geringe konservierende Wirkung aus. Gegenwart von Stärke verhindert die Schwächung des Malzes nicht, ein Überschufs derselben begünstigt sie vielmehr. Bei Ggw. von Würze nimmt die Wirksamkeit der Diastase über 45° gleichfalls ab. Es ergiebt sich daraus, dafs in der Brennerei, wo man nach der ersten Verzuckerung noch die Wirkung der Diastase nötig hat, eine zu hohe Temperatur schädlich ist.

Die das Verzuckerungsvermögen des Malzes erhöhenden Substanzen. Hierüber wurde schon früher (S. 163) referiert. Hervorzuheben ist, dafs in der Praxis die erregende Wirkung eines Aufgusses von Hafer oder Gerste kaum in Betracht kommt, da hier stets ein grofser Überschufs von Malz vorhanden ist.

Das Verflüssigungsvermögen des Malzes wird durch die Temperatur kaum beeinflufst, dagegen bei Ggw. von S. stark vermindert. Substanzen, welche das Verzuckerungsvermögen erhöhen, lassen das Verflüssigungsvermögen gleichfalls unberührt. Letzteres ist überhaupt unter verschiedenen Bedingungen am beständigsten und für die Malzsorte besonders charakteristisch. (Forts. folgt.) (Mon. scient. [4.] **9**. II. 541 bis 559. August.) MUHLERT.

P. Schoop, *Zur Elektrolyse von Chlorcalciumlösungen.* (Schlufs von S. 581.) Bei den zunächst ausgeführten Verss. kamen die Platin-Iridium-Elektroden zur Anwendung, ferner eine $CaCl_2$-Lsg. vom D. 1,042; Temperatur u. Zirkulation des Elektrolyten wurden thunlichst gleich gehalten u. Kathoden- und Anodenfläche gleich grofs genommen, während die Stromdichte variiert wurde. Es ergab sich, dafs die Ausbeute an wirksamem Cl um so geringer ist, je höhere Stromdichte angewandt wird, z. B. 42 A. pro Quadratmeter Anodenfläche 82% Ausbeute, bei 150 A. nur 48%. Beim Arbeiten mit konzentrierterem Elektrolyt wird der Nutzeffekt geringer, ebenso bei Verlangsamung der Zirkulation der Lsg. Während des Prozesses bildet sich auf der Kathode ein weifser Überzug ($Ca(OH)_2$?), wodurch der innere Widerstand und die Klemmenspannung bedeutend gesteigert wird. Durch Umschaltung des Stromes wird der Überzug schnell wieder in Lsg. gebracht u. der ursprüngliche Widerstand im Elektrolyt bequem wieder hergestellt. Bei häufiger Umschaltung (60-mal in einer Stunde) wird die Ausbeute sehr verringert (30%). Wurde als Kathode eine Zn- oder Cu-Platte verwendet, so änderte sich die auf das Stromquantum bezogene Ausbeute nicht wesentlich; eine Graphitplatte als Anode hatte bedeutende Verminderung zur Folge. Gleichfalls erheblich vermindernd wirkte ein Zusatz von CaO-Wasser, während MgO weniger schädlich war. Ein mit Cu_2O gefülltes Kupferdrahtnetz als Kathode eingeführt, lieferte ähnliche Ausbeuten an wirk-

samem Cl, wie die ersterwähnten Verss., dabei sank jedoch die Klemmenspan
Vergleichweise mit NaCl ausgeführte Verss. ergaben das nämliche Resultat, daſs
Ausbeute mit zunehmender Stromstärke sinkt. Wahrscheinlich ist der Ausfall d
Bildung von Chloraten bedingt. Hiermit stimmt überein, daſs eine Graphit
oder CaO-Zusatz, beides Faktoren, welche die O-Entwicklung an der Anode (Chl
bildung) begünstigen, die Ausbeute an wirksamem Cl herabsetzten. (Ztsch. Elek
techn. u. Elektrochemie **2**. 227—31. Höngg-Zürich.) SCHMITZ-DUMONT

Th. Schloesing, *Über die Explosionszündhölzer*. Vf. stellte einige Unters
wie ein guter Ersatz für die ihrer bequemen Entzündungsweise wegen noch so
gebrauchten schädlichen Schwefelhölzer mit weiſsem Phosphor vorteilhaft gefu
werden könnte. Seine Verss. zeigten ihm, daſs bei Darst. sogen. Explosionsz
hölzer $KClO_3$ und roter Phosphor unumgänglich notwendig seien. Eine explo
Paste für Zündhölzer besteht aus vier verschiedenen Substanzen: Ein Zünder, KC
wenigstens zwei verbrennliche Mineralstoffe, von denen einer roter Phosphor
muſs, träge Substanzen, wie Kiesel oder zerstoſsenes Glas, endlich Gummi
Tischlerleim. — Im Anschluſs daran berichtet Vf. über Unterss. des Rauches
Zündhölzern. Es wurden sechs verschiedene Zündhölzerarten, deren Paste Antim
pentasulfid oder Bleihyposulfit oder beide Prodd. enthielt, entzündet, der Rauch
passender Weise aufgefangen und untersucht. Folgende Resultate wurden erhalt

		Die Paste von 100 Zündhölzern enthielt Milligramme	Im Rauch wurden gefunden Milligramme	Prozentz des gefunden Körpers Prozente
1.	Phosphor	105,6	26,4	23
	Antimonpentasulfid	132	—	—
	= Antimon	79	28	35
2.	Phosphor	93,4	35,3	37
	Antimonpentasulfid	117	—	—
	= Antimon	70	24,0	35
3.	Phosphor	93,4	36,4	39
	Antimonpentasulfid	78	—	—
	= Antimon	47	31	39
	Bleihyposulfit	78	—	—
	= Blei	50,5	15,7	31
4.	Phosphor	39,6	15,5	39
	Bleihyposulfit	99	—	—
	= Blei	64,2	18,8	29
5.	Phosphor	26,7	24,5	92
	Bleihyposulfit	387	—	—
	= Blei	251	52,3	20
6.	Phosphor	25	24,6	98
	Bleihyposulfit	204	—	—
	= Blei	132	32	24

Phosphor war im Rauch als Phosphors., Blei als weiſses Bleioxyd, Antimon
gleichen Teilen als Oxyd und Antimons. vorhanden. — Vf. schlieſst aus diesen
sultaten, wie notwendig es ist, in den Arbeitstätten zufällige Entflammungen
vermeiden. Antimon u. Blei könnten wohl bei der Zus. der Zündmasse angeb
werden, niemals aber der Phosphor. Aber auch die beiden ersten Verbb. (Pb u. S
finden sich in allen alten und neu gefundenen Zündmassen. Aus allen diesen g
hervor, daſs der Ersatz der Zündhölzer mit weiſsem Phosphor durch die Explosi

zündhölzer nicht so einfach ist, wie man denken sollte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 331—36. [19/8.*].) HESSE.

Eugène Prost, *Untersuchungen über die Beziehungen zwischen dem Grade der Schmelzbarkeit und der Zusammensetzung der Steinkohlenasche.* Die wesentlichen, aber in ziemlich weiten Grenzen schwankenden Bestandteile der Steinkohlenasche sind: Kiesels., Thonerde, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia und Alkalien. Bei hoher Temperatur vereinigen sich die Basen mit der Kieselsäure zu Silikaten. Der Grad der Schmelzbarkeit der Asche variiert nach der Natur dieser sich bildenden Silikate. Am wichtigsten ist das Verhältnis von Al_2O_3 zu SiO_2. Mit abnehmendem Gehalt an Al_2O_3 nimmt die Schmelzbarkeit zu. Bei gleichem SiO_2-Gehalt wird sie erhöht durch zunehmenden Gehalt an Alkalien im Verhältnis zur Thonerde. Gehalt an Eisenoxyd, Kalk und Magnesia begünstigt bis zu einem gewissen Grade die Schmelzbarkeit, ein Übermaſs derselben im Verhältnis zur SiO_2 verringert sie dagegen wieder. Eine sehr leicht schmelzbare Asche hatte folgende Zus.: SiO_2 100; Fe_2O_3 11,3; Al_2O_3 28,5; CaO 6,8; MgO 8,9. (Mon. scient. [4.] **9**. II. 560—65. August. Lüttich.) MUHLERT.

G. Arth, *Über die Berechnung des Heizwertes der Steinkohlen nach der Regel von Dulong.* Vf. hat eine Reihe von Steinkohlen (7 Proben) analysiert und dann nach der Gleichung:

$$Q = \frac{34{,}500\,(H - {}^1/_8\,O) + 8080\,C + 2162\,S}{100}$$

den Heizwert derselben berechnet, andererseits in der Bombe direkt bestimmt. Um den Einfluſs des Gehaltes an O auf das Rechnungsresultat festzustellen, wurden die angewandten Substanzen so gewählt, daſs der Gehalt an O ein sehr wechselnder war. In zwei Tabellen stellt Vf. seine Resultate zusammen, woraus hervorgeht, daſs zwischen den berechneten und direkt gemessenen Werten keine gröſsere Differenz als 2% gefunden wurde. Diese Differenzen stehen mit dem Sauerstoffgehalt in keiner Beziehung. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 820—23. 5/9. Nancy. Fakultät d. Wissenschaften.) HESSE.

Patente.

G. S. Albright, Oldbury, und **J. J. Hood**, Shepherds Bush, *Verbesserungen in der Darstellung von Schwefel.* Um den durch organische Stoffe dunkel gefärbten Schwefel zu reinigen, erhitzt man ihn längere Zeit bis nahe an den K. des S; es verflüchtigen sich hierbei die Verunreinigungen, oder sie werden unter Bildung von H_2S und Abscheidung von Kohle zers., worauf der Schwefel destilliert wird. (EP. 11 988. 21/6. 94.; J. Soc. Chem. Ind. **14**. 572. 29/6.) BODL.

H. Y. Castner, London, *Verbesserungen in der Darstellung von Cyaniden.* Alkalicyanide werden durch direkte Einw. von Kohlenstoff, Stickstoff und Alkalimetall dargestellt. Die Einw. erfolgt bei viel niedrigerer Temperatur und giebt weit bessere Ausbeute, als bei Anwendung von Ätzalkalien oder Carbonaten. Der Prozeſs wird in einer vertikalen Retorte ausgeführt, die in eine Feuerung eingebaut ist. Das geschmolzene Natrium flieſst von oben durch einen Trichter mit Heberverschluſs zu, u. das geschm. Cyanid flieſst unten durch einen ebensolchen Trichter ab. Die Gase treten an den Seiten oder oben in die Retorte ein, in welche Holzkohle ohne Unterbrechung des Prozesses durch einen Trichter nachgefüllt werden kann. Die Retorte wird entweder mit Holzkohle beschickt, wobei Stickstoffgas zugeführt wird, oder mit Porzellan oder Eisen, wobei man Stickstoff und einen gasförmigen KW-stoff in die Retorte treten läſst. (EP. 12 218. 23/6. 94.; J. Soc. Chem. Ind. **14**. 572. 29/6.) BODL.

H. Y. Castner, London, *Verbesserungen in der Darstellung von Cyaniden.* freien Stickstoffs kann man auch Ammoniak bei dem im Vorstehenden beschrie Verfahren in die Retorten einführen. (EP. 12 219. 23/6. 94.; J. Soc. Chem. Ind. 572. 29/6.)

H. W. Crowther, West-Bromwich, **E. C. Rossiter**, Smethwick, u. **G. S. Albri** Edgbaston, *Verbesserungen in der Darstellung von Cyaniden.* Ferrocyankalium mit Zink geschm., wobei Cyanide der Alkalien und des Zinks entstehen. werden mit Alkalicarbonat oder Alkalisulfid versetzt und von dem Nd. des Z carbonats oder Zinksulfids abgezogen. Alkalicyanide werden von Alkalisulfid o Alkalicarbonat durch Schm. mit Zinkcyanid befreit. (EP. 9275. 10/5. 94.; J. S Chem. Ind. **14**. 571. 29/6.)

J. Levinstein & Co., Lim. und **J. Levinstein**, Manchester, *Verbesserungen züglich gelber Farbstoffe.* Es werden Farbstoffe, welche Gelbholz, Gelbbeeren u. ersetzen sollen, durch Kuppelung gleicher Moleküle diazotierter β-Naphtylamin disulfonsäure mit Hydroxycarbonss., z. B. mit Salicyls. oder m-Kresots. erha Der erhaltene Farbstoff ist licht- und seifenbeständiger, als die aus der Monosulfo erhaltenen Stoffe und ist in W. ll. Zur Darst. diazotiert man 341 kg des Na kaliumsalzes der β-Naphtylamin-γ-disulfons. und läfst sie in eine Lsg., die 14 Salicyls. und 84 kg Ätzkali enthält, unter beständigem Rühren einfliefsen. Nach man 3 Stdn. gerührt hat, erhöht man die Temperatur auf 40°, kocht nach weit 3 Stdn. die Lsg., fällt den Farbstoff durch Salz aus, filtriert u. trocknet. (EP. 12 23/6. 94.; J. Soc. Chem. Ind. **14**. 567. 29/6.)

Claude T. J. Vautin, London, *Verbesserter Proxefs zur Extraktion von Met aus Oxyden und Sulfiden.* Zur Abscheidung von Chrom, Eisen (?), Wolfram, Ti Molybdän, Nickel, Kobalt, Uran, Vanadin oder Beryllium aus ihren Oxyden Sulfiden erhitzt man sie im fein verteilten Zustande mit metallischem Aluminiu am besten bei Ggw. eines Überschusses des Oxyds oder Sulfids. Als Flufsmi kann man Flufsspat oder Kryolith benutzen. (EP. 8306. 26/4. 95.; J. Soc. Ch Ind. **14**. 582. 29/6.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von alkyli Amidophenolderivaten.* Wendet man an Stelle der in dem Verf. des Hauptpate benutzten Nitroaniline die p-Nitro- oder auch die p-Nitrosoalkylaniline, bezw. -To dine an, so gelangt man zu p-Amidoderivaten der alkylierten m-Oxyaniline, b deren Homologen. Wegen der Leichtlöslichkeit und Zersetzlichkeit der p-Amido oxydialkylaniline lassen diese Verbb. sich nur schwer aus der sauren Lsg. isolie Charakteristisch für die Reduktionsprodd. ist ihr Verhalten gegen Alkali, besond Ammoniak. Wenn man z. B. die mit W. verd. Reduktionslsg. des p-Nitrosodimeth bezw. -diäthylanilins mit überschüssigem Ammoniak versetzt, so färbt sich die L an der Luft intensiv blau, und nach kurzer Zeit scheiden sich metallisch glänz Krystalle des asymm. Dimethyl-, bezw. Diäthyldiamidochinoxazons aus. (Paten **16**. 518. DRP. 81 625. 27/2. 94. — Zus.-Pat. zu 75 260. 7/2.; vgl. C. **94**. II. 639.)

J. D. Riedel, Berlin, *Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Acetylamid phenylhydrazin u. Salicylaldehyd* p-Acetylamidophenylhydrazin wird in alkoh. L von ca. 10% mit einer gleich starken Lsg. von Salicylaldehyd in A. in äquivalent Mengen gemischt. Nach kurzem Stehen scheidet sich das nach der Gleichung:

$$CH_3CO.NHC_6H_4NHNH_2 + \overset{HO}{OHC}>H_4C_6 =$$

$$CH_3CO.NHC_6H_4NHN:\overset{HO}{HC}>H_4C_6 + H_2O$$

gebildete Kondensationsprod. in gelben Krystallen ab, die nach dem Umkrystallisie aus A. bei 230° schmelzen. Das Kondensationsprod. soll als pharmazeutisches Mitt Verwendung finden. (Patentbl. **16**. 499. DRP. 81765. 6/12. 93.)

A. Classen, Aachen, *Darstellung von Jodderivaten des Diphenylamins.* Die Jod derivate des Diphenylamins entstehen durch Einw. von Jod auf Diphenylamin b

Ggw. eines die frei werdende Jodwasserstoffs. bindenden Mittels, wie z. B. Quecksilberoxyd. Sie zeichnen sich durch vorzügliche antiseptische Eigenschaften aus und besitzen vor anderen antiseptischen Jodpräparaten den Vorzug der vollkommenen Geruchlosigkeit und Krystallisationsfähigkeit. Die neuen Körper sollen als Ersatz für Jodoform Verwendung finden. Dieselbe antiseptische Wirksamkeit, die den so dargestellten Jodverbb. zukommt, zeigen auch die durch Einw. von verschiedenen Reagenzien, z. B. Säurechloriden, Säureanhydriden etc. dargestellten Säurederivate oder auch die Nitrosoverbb. dieser Jodprodd. (Patentbl. **16**. 553. DRP. 81928. 27/5. 94.)

A. Classen, Aachen, *Darstellung des Dijodcarbazols.* Lagg. von Carbazol werden in der Siedehitze mit Jod oder anderen jodierend wirkenden Substanzen unter Zusatz eines die frei werdende Jodwasserstoffs. bindenden Mittels, insbesondere von Quecksilberoxyd, behandelt. Das Dijodcarbazol ist in W. unl., ll. in Bzl., Ä. h. A., Chlf. und Eg. und krystallisiert aus letzterem in gelben Blättchen vom F. 184°; beim Erwärmen für sich oder mit Schwefels. giebt es Jod ab. Es soll wegen seiner Geruchlosigkeit und stark antiseptischen Eigenschaften therapeutisch verwendet werden. (Patentbl. **16**. 553. DRP. 81929. 27/7. 94.)

Chemische Fabrik Griesheim, Griesheim a. M., *Darstellung von Pentanitrophenyläther.* Der Pentanitrophenyläther läfst sich in der Weise darstellen, dafs man den Trinitro- oder Tetranitrophenyläther in Ggw. von konz. Schwefels. mit konz. Salpeters. behandelt. Der Pentanitrophenyläther scheidet sich nach dem Erkalten und Verdünnen mit W. als weifses Pulver aus, welches durch Umkrystallisieren aus Eg. in glänzenden Nadeln vom F. 210° erhalten wird. Der Ä. ist in W. unl., in A. schwer, in Aceton ll. Der Pentanitrophenyläther soll als Sprengstoff Verwendung finden. (Patentbl. **16**. 554. DRP. 81970. 12/12. 94.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Hexaoxyanthrachinon.* Man erhält Hexaoxyanthrachinon, wenn man Diamidoanthrachryson nach dem Verf. des Hauptpatentes mit kohlensauren oder fixen Alkalien, bezw. alk. Erden erhitzt. — Das erhältliche Hexaoxyanthrachinon stimmt in seinen physikalischen, chemischen und koloristischen Eigenschaften vollständig mit dem in den Patentschriften Nr. 64418, 65375 und 66153 beschriebenen Hexaoxyanthrachinon überein. (Patentbl. **16**. 525. DRP. 81742. 11/1. 95. — Zus.-Pat. zu 75490. 7/9. 93.)

Société des Cuivres de France, Paris, *Elektrolytische Niederschlagung und gleichzeitige Verdichtung von Kupfer und anderen Metallen.* Die Verdichtung des elektrolytisch auf sich drehenden Walzenkathoden niedergeschlagenen Kupfers wird durch die Kathoden selbst bewirkt, indem diese in dem elektrolytischen Bade, die obere auf der unteren ruhend, angeordnet sind. Der Zunahme des Querschnittes der Kathoden während des Prozesses wird dadurch Rechnung getragen, dafs die obere Kathode in nach oben offenen Lagern ruht. (Patentbl. **16**. 540. DRP. 81648. 7/4. 94.)

Joh. Pfleger, *Darstellung der Alkalimetalle aus Alkalien durch Destillation.* Die Darst. der Alkalimetalle nach dem bekannten Destillationsverfahren geschieht in Öfen, welche aus reiner, in Ziegeln geformter und gebrannter Magnesia hergestellt sind. Während die bisher hierbei verwendeten Ofenmaterialen bei der hohen Destillationstemperatur den Alkalimetalldämpfen nur kurze Zeit zu widerstehen vermögen, wird die Magnesia durch Destillation nicht angegriffen. (Patentbl. **16**. 538. DRP. Nr. 81438. 29/10. 94.)

Eugène van den Hoff, Lüttich, Belgien, *Verfahren und Apparat zur Darstellung von Bleiweifs.* Man bringt in horizontal gelagerte, um ihre Längsaxe drehbare Fässer, die ähnlich wie die in der Essigfabrikation benutzten Bottiche, die sogenannten Essigbilder, beschaffen sind, Hobelspäne, welche mit Essig befeuchtet und zu gleichem Volum mit dünn gewalztem Blei vermengt werden, worauf man zu dem Fafsinhalt eine vergorene, alkoholhaltige Fl. giebt. Durch die Einw. des Sauerstoffes der Luft entsteht essigsaures Bleioxyd, welches sich mit der Kohlensäure verbindet, die bei der Umwandlung des Alkohols der vergorenen Fl. zu Essig nebenbei entsteht. (Patentbl. **16**. 524. DRP. 81590. 14/8. 94.)

Rob. Biewend, Klausthal, *Verfahren zum Verhütten geschwefelter Zinkerze.* Die ungerösteten geschwefelten Zinkerze werden zugleich mit Brennstoff und eisenhaltigen Zuschlägen (Eisenoxyderzen) im Schachtofen niedergeschmolzen, wobei das Schwefelzink durch die im Schachtofen zu Eisenschwamm reduzierten Eisenerze unter Bildung von Schwefeleisen zerlegt und die gebildeten Zinkdämpfe in Kondensatoren zu metallischem Zink verdichtet werden. Das entstandene Schwefeleisen wird als Stein gewonnen und in Kilns geröstet, wobei die entstehende schweflige S. zur Schwefelsäurefabrikation dient, der geröstete Stein aber in den Schachtofenbetrieb zurückwandert. (Patentbl. 16. 538. DRP. 81 358. 7/8. 94.)

O. Lindemann, Oker, *Elektrolytische Gewinnung von Zink.* Zur Gewinnung eines kompakten Zinkniederschlages wird dem Elektrolyten (Zinkvitriol) Schwefelzink in suspendiertem Zustande beigemengt. (Patentbl. 16. 539. DRP. 81 640. 11/11. 94.)

F. W. Koffler, Wien, *Entfernen des überschüssigen Zinks von verzinkten Gegenständen.* Die mit einem Zinküberzuge versehenen Gegenstände werden in einem beheizbaren, mit scharfrandigen Körnern (Glas, Sand, Stahl oder Eisen) angefüllten Behälter in Ggw. von Luft hin und her bewegt. Hierdurch wird das überflüssige Zink abgescheuert und durch die Luft sofort zu Zinkasche oxydiert. (Patentbl. 16. 540. DRP. 81 405. 28/2. 94.)

L. Münzing, Hannover, *Elektrolyt. Nickelgewinnung aus eisenhaltigem Rohgut.* Das an der Nickelsteinanode neben Nickel in Lsg. gehende Eisen wird in einer weiteren Bäderreihe an unlöslichen Anoden entlanggeführt, wobei eine Oxydation und Ausscheidung desselben aus dem Elektrolyten erfolgt. Der eisenfreie Elektrolyt wird sodann an Kathoden vorbeigeleitet und an denselben das Nickel niedergeschlagen. (Patentbl. 16. 539. DRP. 81 888. 15/8. 94.)

W. Hagemann, Berlin, *Emaillieren von Metallgegenständen.* Die nicht zu emaillierenden Teile der Gegenstände erhalten vor oder nach der Aufbringung der Emaille eine feuerbeständige plastische Schutzmasse, z. B. Schlämmkreide, Graphit, mit Thon versetzter Quarz, Quarzsand oder Kieselguhr. Dieser Auftrag, welcher das Metall beim Reinigen in einer S., sowie während des Brennens schützt, wird nach beendetem Brennen wieder entfernt. (Patentbl. 16. 540. DRP. 81 877. 15/4. 93.)

Karl Heucke, Hamersleben, *Reinigung von Melasse.* Die Melasse wird mit abgepreßten ausgelaugten Rübenschnitzeln gemengt und hierauf durch Pressen oder Schleudern wieder von ihnen getrennt, wobei infolge osmotischer Wirkungen zwischen der Melasse und den Zellen der Rübenschnitzel diese einen erheblichen Teil ihres Wassers an die Melasse abgeben, so daß sie später einen Trockensubstanzgehalt von 30—50% zeigen und dafür aus der Melasse Salze aufnehmen, so daß der Reinheitsquotient der Melasse beispielsweise von 61,3 auf 65 steigt und sie daher wieder in den Fabrikbetrieb zur Verarbeitung auf Zucker zurückkehren kann. Die Schnitzel werden feucht oder getrocknet als Futtermittel verwertet. (Patentbl. 16. 525. DRP. 81 507. 25/1. 94.)

C. D. Ekman, *Gewinnung von Dextron aus den bei der Holzstoff- und Holzcellulosefabrikation sich bildenden Sulfitlaugen.* Das Verf. besteht darin, daß man der auf ein spezfisches Gewicht von ungefähr 1,315 bei 85° eingedampften Sulfitlauge einen Zusatz von lösl. Salzen giebt, so lange, als noch eine Ausscheidung von Dextron erfolgt. Das Dextron scheidet sich dabei an der Oberfläche aus und wird von Zeit zu Zeit nach Maßgabe seiner Bildung entfernt. Das abgehobene Dextron wird in ein Gefäß gebracht, in welchem es eine Zeit lang warm gehalten oder mäßig erhitzt wird, so daß sich etwa noch anhaftende Lauge abscheiden kann. Nach dem Erkalten bildet das Dextron eine steife Masse, welche in getrocknetem Zustande zu Pulver vermahlen werden kann. Die für die Gewinnung von Dextron zu verwendenden Salze sind: die Sulfate von Kalium, Natrium, Magnesium, Ammonium, ferner Chlorkalium und Chlornatrium; die Menge richtet sich nach der Art der Sulfitlauge. Das Dextron ist ein dextrinartiges Produkt, ist in sauren und neutralen Fll. sehr leicht lösl. und findet, vermischt mit einer Gelatine- und Leimlsg. und aufgelöst in einem

geeigneten Lösungsmittel, z. B. Natriumsulfit, vorteilhafte Verwendung zum Beizen oder Schlichten von Textilfaserstoffen oder zum Leimen von Papier. (Patentbl. **16**. 502. DRP. 81 643. 1/12. 93.)

L. Cassella & Co, Frankfurt a. M., *Darstellung von primären Disazofarbstoffen aus α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-β_2-disulfosäure* (H). An Stelle der früher angeführten Disazokörper, die successive mit der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_2-β_2-disulfos. H zu primären Disazofarbstoffen kombiniert worden sind, lassen sich auch die Diazoderivate des geschwefelten p-Toluidins und m-Xylidins, bezw. deren Sulfosäuren verwenden. In den Nüancen unterscheiden sich die daraus erhaltenen Kombinationen nicht wesentlich von den früher beschriebenen. Sie zeigen jedoch eine gröfsere Affinität zur Baumwollfaser und gröfsere Waschechtheit. Zur Herstellung der betr. Kombinationen befolgt man die im Hauptpatent beschriebene Vorschrift. Die so erhaltenen Farbstoffe färben die Baumwolle grün bis blaugrün. (Patentbl. **16**. 537. DRP. 81 843. 11/7. 94. — IV. Zusatz zu 65 651 vom 28/2. 91. vergl. C. **93**. I. 712 und III. Zusatz zu Nr. 71 301. Vergl. C. **94**. I. 192.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung von Polyazofarbstoffen aus α-Amidonaphtolsulfosäure.* Nach den Verff. der Patente Nr. 67 104 und 57 857 wurde eine weitere Anzahl von Polyazofarbstoffen aus γ-Amidonaphtolsulfosäure u. Tetrazoverbb. dargestellt. Die Farbstoffe färben Baumwolle in dunklen (blauschwarzen bis schwarzen) Tönen. (Patentbl. **16**. 556. DRP. 81 836 vom 8/6. 92. — VI. Zusatz zum DRP. 55 648. 13/10. 89. — C. **91**. II. 288 und V. Zusatz zu 68 462. Vergl. C. **93**. II. 511.)

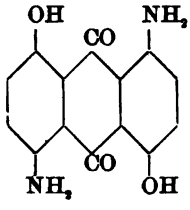
L. Cassella & Co. Frankfurt a. M., *Darstellung von Trisazofarbstoffen unter Anwendung von γ-Amidonaphtolsulfosäure,* Das Verfahren des Patentes Nr. 55 648 wird dahin abgeändert, dafs man, statt Tetrazodiphenyl etc. direkt mit γ-Amidonaphtolsulfosäure zu verbinden, die Tetrazoverbb. von Benzidin, Tolidin, Methylbenzidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther, Benzidinmonosulfosäure zuerst mit 1 Mol. α_1-Amido-β_1-naphtoläther gemäfs dem Verfahren des Patentes Nr. 58 306 verbindet, dann wieder diazotiert und in alkalischer Lsg. mit 2 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure verbindet. Die so erhaltenen Farbstoffe erzeugen auf ungebeizter Baumwolle blauschwarze bis tiefschwarze Nüancen. (Patentbl. **16**. 556. DRP. Nr. 82 072 vom 26/6. 92. — VII. Zusatz zu 55 648 vom 13/10. 89. Vergl. C. **91**. II. 288 und VI. Zusatz zu 81 836 vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Farbstoffen, welche gleichzeitig einen Oxazin- und einen Diphenylmethanrest enthalten.* Die im Hauptpatente Nr. 68 381 und dem zweiten Zusatzpatente Nr. 80 282 charakterisierten, durch Kondensation von alkylierten Amidobenzhydrolen mit Oxazinen enstehenden Farbstoffe werden auch erhalten durch Kondensation von alkylierten Amidobenzhydrolen mit den Leukoverbb. der Oxazinfarbstoffe oder durch Kondensation von alkylierten Amidodiphenylmethanderivaten mit den Oxazinen und Behandlung der so entstehenden Leukoderivate mit Sauerstoff in Form geeigneter Oxydationsmittel. (Patentbl. **16**. 502. DRP. 81 516. 22/6. 93. — III. Zus.-Patent zu 68 381. 29/4. 92; vergl. C. **93**. II. 344 u. II. Zus.-Patent zu 80 282; vergl. C. **95**. I. 1199.)

Farbwerke vormals Meister Lucius & Brüning, Höchst a/M., *Darstellung von schwarzen Disazofarbstoffen aus Dioxynaphtalinsulfosäuren.* In weiterer Verfolgung des Verf. Pat. Nr. 59 161 wurde gefunden, dafs man behufs Herstellung sog. primärer Disazofarbstoffe auch in der Weise verfahren kann, dafs man statt 2 Mol. derselben Diazoverb. auf die Dioxynaphtalinmonosulfos. S einwirken zu lassen, den Monoazofarbstoff aus dieser Sulfos. und einer Diazoverb., wie er unter Benutzung des Verf. der Patente Nr. 54 116 u. 73 551 erhalten wird, mit 1 Mol. einer anderen Diazoverb. vereinigt. Man gelangt auf diese Weise ebenfalls zu schönen schwarzen Farbstoffen, deren Haupteigenschaften mit denen der Farbstoffe des Hauptpatentes im wesentlichen übereinstimmen. Sie entstehen glatt und in reichlicher Ausbeute u. sind besonders ausgezeichnet durch eine aufserordentliche Farbkraft. Ihre Nuance geht, im sauren Bade gefärbt, vom Violett bis ins Tiefblauschwarze und wird durch Thonerdebeize blauer, durch Chrombeize tiefer und schwärzer. (Patentbl. **16**. 524.

DRP. 81 573. 18/2. 92. — III. Zus.-Pat. zu 59 161. 10/2. 91. u. II. Zus.-Pat. zu 79 644. 16/5. 93.; vgl. C. **95**. I. 1199.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung eines beizenfärbenden Oxyanthrachinonfarbstoffes.* Das bei der alk. Reduktion von Di-o-nitroanthrachinon zu Diamidoanthrachinon entstehende, in Alkalien mit blaugrüner Farbe l. Zwischenprod., das aus seiner alk. Lsg. durch Ausfällen mit verd. SS. leicht isoliert werden kann, erleidet durch Einwirkung von starken Mineralss., vorzugsweise von konz. Schwefels., eine molekulare Umlagerung und geht hierbei in einen sehr beständigen, ebenfalls alkalilösl. neuen Körper über, dem wahrscheinlich die Konstitution eines Diamidodioxyanthrachions von nebenstehender Formel



zukommt, für die auch sämtliche Eigenschaften des Umlagerungsproduktes sprechen. Der Körper ist ein Farbstoff und färbt chromierte Wolle intensiv blauviolett an. (Patentbl. **16**. 524. DRP. 81 694. 25/5. 93.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Beizenfarbstoffen durch Reduktion von Dinitroanthrachryson.* Nach der Patentschrift Nr. 72 552 wird zur Darst. von Beizenfarbstoffen Tetranitroanthrachryson mit Reduktionsmitteln behandelt. Je nachdem man in alk. oder saurer Lsg. arbeitet, erhält man Farbstoffe, die chromgebeizte Wolle entweder mit grüner oder blauer Nuance anfärben. — Ersetzt man das Tetranitroanthrachryson durch das nach der Patentschrift Nr. 71 964 erhältliche Dinitroanthrachryson, so erhält man Farbstoffe von ganz analogen Eigenschaften. (Patentbl. **16**. 525. DRP. 81 741. 11/1. 95. — Zus.-Pat. zu 72 552. 28/1. 93.; vgl. C. **93**. II. 943.)

Sandoz & Co., Basel, *Darstellung von Leukobasen der Triphenyl-, bezw. Diphenylnaphtylmethanreihe aus Auramin.* Mit gleicher Leichtigkeit und unter denselben Bedingungen wie mit Aminen tritt Leukauramin nach dem Verf. des Hauptpatentes auch mit Phenolen und Phenolcarbonss. in Rk. unter Bildung von Oxyleukobasen und deren Carbonss., welche durch Oxydation in wertvolle Farbstoffe übergeführt werden können. Das Verf. zur Gewinnung dieser Leukobasen ist dasselbe wie früher. Phenole, wie α- und β-Naphtol, welche in W. wl. sind, werden am besten in 90%ig. Essigs. mit Leukauramin zusammengebracht. Brauchbare Resultate sind bis jetzt erhalten worden mit Resorcin, Pyrogallol, α- u. β-Naphtol, o-, m- u. p-Oxybenzoës., α-, β- u. γ-Kresotins., β-Resorcyls., Galluss., Gallussäuremethylester, α-Oxynaphtoësäure, β-Oxynaphtoës., F. 216°. Die so gewonnenen Leukobasen sind ll. in verd. Mineralss., sowie in 40%ig. Essigsäure. In frisch gefälltem Zustande bilden sie weiſse oder gelblich-weiſse, voluminöse Ndd., die sich an der Luft rasch blau bis violett färben. Durch Behandeln mit passenden Lösungsmitteln, wie Bzl., Lg., können sie rein, teils gut krystallisiert erhalten werden. (Patentbl. **16**. 518. DRP. 81 677. 15/1. 93. — II. Zus.-Pat. zu 64 270. 27/5. 91.; vgl. C. **93**. I. 240 und I. Zus.-Pat. zu 68 144. 22/8. 91.; vgl. C. **93**. II. 248.)

H. Moissan, Paris, *Darstellung von geschmolzenem Titan.* Durch Einw. des elektrischen Lichtbogens wird aus einem Gemisch von Kohle und einer Titansauerstoffverb., z. B. Titansäure, Titan reduziert. Die Reduktionstemperatur wird hierbei so hoch gehalten, daſs die Stickstoffverb. des Titans (TiN_2) nicht entstehen kann. (Patentbl. **16**. 628. DRP. 82 282. 12/2. 95.)

H. Moissan, Paris, *Darstellung von Legierungen.* Um die schwer schmelzbaren Metalle, wie Molybdän, Titan, Chrom etc. in Eisen, Kupfer oder andere Metalle oder Legierungen einzuführen, werden dieselben in Form von Aluminiumlegierungen jenen Metallen, bezw. Legierungen zugesetzt. (Patentbl. **16**. 628. DRP. 82 624. 9/11. 94.)

Schluſs der Redaktion: den 17. Sept. 1895.

Chemisches Central-Blatt.

1895 Band II. Nr. 15. 9. Oktober.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Louis Kahlenberg, *Über komplexe Tartrate und gewisse alkalische Lösungen des Kupfers und des Bleies.* Gemeinsam mit HILLYER hat der Vf. (**94**. I. 761) festgestellt, dafs Bleioxyd sich unter Entbindung von Ätzkali in Kaliumtartrat l. Die Natur der hierbei entstehenden Verb. wurde vom Vf. näher untersucht. Dafs das Blei in den Tartratlsgg. in einer komplexen Verb. enthalten ist, ergab sich aus der elektromotorischen Kraft dieser Lsgg. gegen Bleiacetat bei Anwendung von Bleielektroden; die Konzentration der Bleiionen in der Tartratlsg. ist nur $10^{-7,884}$. Aus dem Gefrierpunkt der Lsgg. und deren Leitfähigkeit wurde festgestellt, dafs die Lsgg. wahrscheinlich das Salz $(C_4H_2O_6PbK)_2$ enthalten, welches elektrolytisch in Kaliumionen und komplexe Ionen der Formel:

$$O_2C—HCOH—HCOH—CO_2Pb—O—PbO_2C—HCOH—HCOH—CO_2$$

dissociirt ist. Analog liegen die Verhältnise bei der FEHLING'schen Lsg.; auch hier hat das nichtdissociierte Salz die doppelte Formel $(C_4H_2O_6CuK)_2$ und wird in verd. Lsg. elektrolytisch in Kaliumionen und komplexe Kupferionen gespalten. Löst man ein Molekül Bleitartrat statt in der gerade nötigen Menge von etwas mehr als einem Molekül Ätzkali in zwei Molekülen KOH, so ist nicht das gesamte theoretisch anscheinend überschüssige Molekül KOH im freien Zustande in der Lsg. vorhanden. Vielmehr enthält die Lsg. eine weit geringere Anzahl Hydroxylionen, als zu erwarten war. Es wurde dies nach einer später von einer anderen Seite zu beschreibenden Methode durch die elektromotorische Kraft von Mangansuperoxydelektroden festgestellt, die in Ätzkali und in eine mit überschüssigem Ätzkali versetzte Lsg. von komplexem Kaliumbleitartrat tauchten. Gleiches gilt für die analoge Kupferlsg. Es ist dies dahin zu deuten, dafs das überschüssige Ätzkali mit den alkoholischen Hydroxylen reagiert.

Das Drehungsvermögen der rechtsdrehenden Alkalitartrate wird in verdünnten Lsgg. durch Auflösung steigender Mengen Bleioxyd immer mehr verringert und geht durch Null in Linksdrehung über. In konzentrierteren Lsgg. nimmt bei dem Lithiumtartrat das Drehungsvermögen bei steigendem Bleioxydgehalt stetig ab, bei dem Natriumtartrat stetig zu und beim Kaliumtartrat erst zu und dann ab. Diese Beobachtungen werden auf Grund des OUDEMANS'schen Satzes, resp. der Forderungen der Dissociationstheorie einerseits, und aus der Hypothese von GUYE andererseits gedeutet. Das komplexe Plumbotartration ist wahrscheinlich linksdrehend. — Die Gefrierpunktserniedrigungen, die durch *Kaliumboryltartrat* und *Kaliumantimonyltartrat* hervorgerufen werden, egeben, dafs diese Salze die Formeln:

$$KC_4H_4O_6B<^{O}_{O}>BC_4H_4O_6K \quad \text{und} \quad KC_4H_4O_6Sb<^{O}_{O}>SbC_4H_4O_6K$$

besitzen und in Kaliumionen und komplexe Ionen elektrolytisch dissociiert werden; die optischen Untersuchungen haben übereinstimmend hiermit ergeben, dafs das Drehungsvermögen dieser Salze auch in den verdünntesten äquivalenten Lsgg. nicht

gleich wird, weil die komplexen Ionen, auf welche die Drehung zurückzuführen ist, von einander verschieden sind. Bei dem Kaliumarsenyltartrat sind die hydrolytische und die elektrolytische Dissociation zu weit vorgeschritten, als daſs durch die Gefrierpunktserniedrigung das Molekulargewicht festgestellt werden könnte.

Die elektromotorische Kraft von alkalischen Lgg., in denen Kupferoxyd oder Bleioxyd durch organische Substanzen in Lsg. erhalten wird, gegen Lgg. von reinem Kupfersulfat oder Bleiacetat unter Anwendung von Kupfer-, resp. Bleielektroden ist so bedeutend, daſs hieraus geschlossen werden muſs, daſs in diesen alkalischen Lgg. nur sehr wenig Kupfer- oder Bleiionen vorhanden sind, und daſs diese Metalle in ihnen Bestandteile komplexer Ionen oder komplexer Verbb. sind. Die geprüften organischen Substanzen waren: Glykols., Milchs., Äpfels., Citronens., Glycerins., Weins., Salicyls., Äthylenglykol, Glycerin, Erythrit, Mannit, Rohrzucker und Biuret. Im allgemeinen steigt das Potential der alkalischen Lgg. mit Zunahme der Hydroxylgruppen im organischen Molekül. (Z. Physik. Chem. **17**. 574—619. Leipzig. Physik.-chem. Lab.) BODLÄNDER.

G. Tammann, *Über die Abhängigkeit der Volume von Lösungem vom Druck.* Der Vf. suchte die Abhängigkeit der Volume vom äuſseren und vom inneren Druck aus den Versuchen von AMAGAT, TAIT und RÖNTGEN und SCHNEIDER zu ermitteln. Unter der Annahme, daſs eine Änderung des äuſseren Druckes eine ihr gleiche Änderung des inneren Druckes hervorruft, und daſs gleichen Änderungen des äuſseren und inneren Druckes bei gleichen Werten von $K + \Delta k + p$ gleiche elementare Volumänderungen entsprechen, wo k der Binnendruck des Lösungsmittels für den äuſseren Druck $p = o$, $k + \Delta K$ der Binnendruck der Lösung für den äuſseren Druck $p = o$ und p der äuſsere Druck ist, berechnet der Vf. eine Formel, aus welcher die nach Änderung des äuſseren oder inneren Druckes eintretenden Volumänderungen bestimmt werden können. Diese Gleichung führt in manchen Fällen zu anderen Ergebnissen als die Beobachtung. Der Grund ist vielleicht darin zu suchen, daſs bei Drucksteigerungen in Lgg. in denselben bestimmte Rkk. vor sich gehen, die bei geringeren Drucken nicht in dem gleichen Umfange erfolgen. Dieselben Rkk. müssen auch bei Steigerungen des inneren Druckes durch Konzentrationssteigerungen eintreten, und es lassen sich aus der Abhängigkeit von ΔK bei Steigerung der Konzentration die Änderungen von Δk bei Steigerung des äuſseren Druckes berechnen. Die hiernach korrigierte Formel führt zu Resultaten, die mit den beobachteten innerhalb der Fehlergrenzen gut übereinstimmen. Man kann mithin aus den leicht zu bestimmenden Wärmeausdehnungen von Lgg. die schwierig festzustellenden Kompressibilitäten ermitteln und die Volume der Lgg. unter beliebigen Drucken angeben. (Z. Physik. Chem. **17**. 620—36.) BODLÄNDER.

W. Stortenbeker, *Über die Löslichkeit von hydratierten Mischkrystallen.* Lücken in der Mischbarkeit von krystallisierten Stoffen können auf doppelte Weise zu stande kommen, entweder indem die vollkommen isomorphen Stoffe sich nicht in allen Verhältnissen im Krystall mischen, oder indem die beiden Ausgangsglieder nicht isomorph sind, sondern bei gleichem oder verschiedenem Wassergehalt verschiedene Krystallform besitzen. Es werden die Gleichgewichtsverhältnisse diskutiert, die sich herstellen lassen, wenn jedes von zwei krystallwasserhaltigen Salzen in zwei oder mehr Hydraten krystallisiert, die einzeln einander isomorph sind. Es bildet Zinksulfat u. Magnesiumsulfat mit je 7 Mol. Krystallwasser eine vollkommen mischbare isomorphe Reihe und eine andere ebensolche mit je 6 Mol. Krystallwasser. Da die Löslichkeit beider Heptahydrate bei 18° geringer ist als die der Hexahydrate, so werden nur stabile Mischkrystalle mit $7H_2O$ auftreten. $CuSO_4 + 5H_2O$ ist mit $FeSO_4 + 5H_2O$ isomorph und ebenso $CuSO_4 + 7H_2O$ mit $FeSO_4 + 7H_2O$. Die Heptahydrate bilden eine vollkommen mischbare isomorphe Reihe u. die Pentahydrate eine andere.

Löslichkeit des Kupfervitriols $CuSO_4 + 5H_2O$ ist geringer als die des Salzes $_4 + 7H_2O$, und umgekehrt ist die Löslichkeit des Eisenvitriols, $FeSO_4 +$ geringer als die des Salzes $FeSO_4 + 5H_2O$. Die Kurve der Löslichkeiten der chten Heptahydrate schneidet also die Kurve der Löslichkeiten der gemischten hydrate, und da von zwei möglichen Mischungen nur diejenige stabil ist, deren hkeit geringer ist, erhält man für die stabilen Salze eine gebrochene Löslichurve, d. h. eine scheinbar begrenzte Mischbarkeit von Kupfersulfat und Eisen-, wiewohl in Wirklichkeit, wenn man auch die labilen Teile der Kurven in Bet zieht, sowohl die Heptahydrate als die Pentahydrate beider Sulfate unbegrenzt bar sind. Gleiches gilt für die Mischbarkeit der monoklinen Heptahydrate von esium- und Ferrosulfat und der rhombischen Heptahydrate derselben Sulfate.

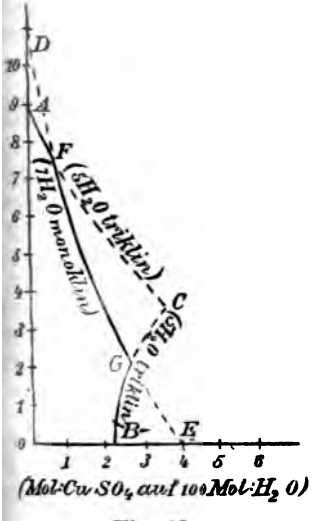


Fig. 62.

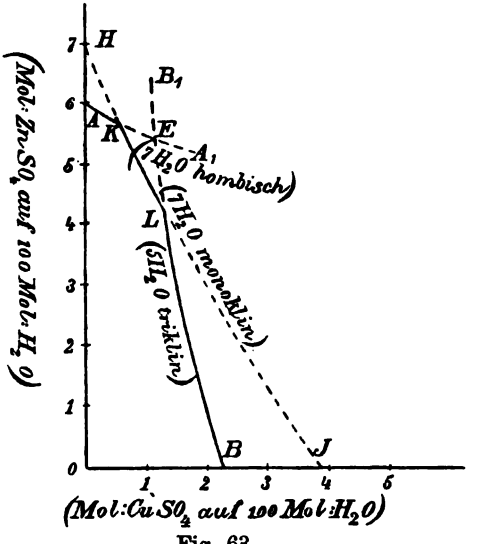


Fig. 63.

Das trikline Pentahydrat des Mangansulfats ist mit dem triklinen Kupfervitriol morph, aber die beiden Salze bilden keine vollständige isomorphe Mischungsreihe krystallisierten Zustande. Die Löslichkeit der Mischkrystalle läfst sich durch die rochene Kurve $AFCGB$, Fig. 62, darstellen. Andererseits sind die monoklinen ze $MnSO_4 + 7H_2O$ u. $CuSO_4 + 7H_2O$ isomorph und unbegrenzt mischbar. Die lichkeit der Salze u. ihrer isomorphen Mischungen wird durch die Kurve $DFGE$ gedrückt. Wie aus der gröfseren Löslichkeit folgt, sind die Krystalle, welche den trichelten Stellen beider Kurven entsprechen, labil, und wir erhalten stabile monone Mischkrystalle von $MnSO_4 + 7H_2O$ mit $CuSO_4 + 7H_2O$, während die einhen Salze und die ersten Mischungen nur als trikline Pentahydrate stabil sind. kann auch der Fall eintreten, dafs die Kurve DE nur den einen Ast der gochenen Kurve ACB schneidet und dann ist der Fall nicht von demjenigen der schungskrystalle aus Eisenvitriol und Kupfervitriol verschieden. Wenn drei Arten n Mischkrystallen auftreten, vermehrt sich die Zahl der möglichen Fälle. Einen n ihnen hat der Vf. experimentell verfolgt und teilt vorläufig nur eine rohe Skizze r Versuchsergebnisse in Fig. 63 mit. Es giebt folgende isomorphe und vielleicht ollkommen mischbare Salzpaare: $ZnSO_4 + 7H_2O$ mit $CuSO_4 + 7H_2O$, beide rhom-

bisch; $ZnSO_4 + 7H_2O$ mit $CuSO_4 + 7H_2O$, beide monoklin; $ZnSO_4 + 5H_2O$ [illegible] $CuSO_4 + 5H_2O$, beide triklin. Die Kurven AA_1, HJ u. BB_1 drücken die Löslichkeiten der drei Salzpaare u. ihrer Mischungen aus. Stabil sind nur das rhombische Heptahydrat des Zinksulfats u. die kupferärmsten Mischungen desselben, monokline Mischkrystalle der Heptahydrate und triklines Pentahydrat des Kupfersulfats u. die zinkreichsten Mischungen desselben Typus. Die stabilen Krystalle zeigen also zwei Lücken in der Mischungsreihe, obwohl im teilweise labilen Zustande vielleicht die vollkommen mischbare isomorphe Reihen existieren. (Z. Physik. Chem. 17. 643 bis 650. Delft.) Bodländer.

Paul Lemoult, *Lösungs- u. Bildungswärme der Natrium- u. Kaliumcyanurate.* In dieser Arbeit giebt Vf. die Bildungs- und Lösungswärme von Mono-, Di- u. Trinatriumcyanurat und Mono-, Di- und Trikaliumcyanurat zur Vervollständigung der früheren Notiz (S. 586) an. Das Trikaliumcyanurat konnte nur in Lsg. erhalten werden. W. zersetzt diese Salze nicht, auf diesen Punkt wird Vf. noch zurückkommen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 375—78. [26/8.*].) Hesse.

Raoult Varet, *Untersuchungen über die Verbindungen von Cyanquecksilber mit den Bromiden.* Die Verbindungswärme folgender Rkk. wurde festgestellt:

1.	$2Hg(CN)_2 + 2NaBr + 4H_2O = 2Hg(CN)_2.2NaBr.4H_2O$	+18,52 Cal.
2.	$2Hg(CN)_2 + 2NH_4Br + 2H_2O = 2Hg(CN)_2.2NH_4Br.2H_2O$	+ 7,23 „
3.	$2Hg(CN)_2 + 2LiBr + 7H_2O = 2Hg(CN)_2.2LiBr.7H_2O$	+36,26 „
4.	$2Hg(CN)_2 + BaBr_2 + 7H_2O = 2Hg(CN)_2.BaBr_2.7H_2O$	+20,27 „
5.	$2Hg(CN)_2 + SrBr_2 + 6H_2O = 2Hg(CN)_2.SrBr_2.6H_2O$	+29,84 „
6.	$2Hg(CN)_2 + CaBr_2 + 7H_2O = 2Hg(CN)_2.CaBr_2.7H_2O$	+40,47 „
7.	$2Hg(CN)_2 + MgBr_2 + 8H_2O = 2Hg(CN)_2.MgBr_2.8H_2O$	+54,71 „
8.	$2Hg(CN)_2 + ZnBr_2 + 8H_2O = 2Hg(CN)_2.ZnBr_2.8H_2O$	+31,15 „
9.	$2Hg(CN)_2 + CdBr_2 + 3H_2O = 2Hg(CN)_2.CdBr_2.3H_2O$	+10,5 „

Konstitution der Bromcyanide. Unter Anwendung derselben Methoden wie bei den Chlorcyaniden (S. 591) sowie unter Berücksichtigung obiger thermochemischer Daten stellt Verfasser fest, daſs auch die Bromcyanide in kalter wss. Lsg. die Konstitution $2Hg(CN)_2M''Br_2$ besitzen, und daſs bei Erhöhung der Temperatur sich mit der Temperatur steigende Mengen der Verbb. $Hg(CN)_2M(CN)_2HgBr_2$ bilden. Lösungen der Bromcyanide bläuen entgegen den Chlorcyaniden Lackmuspapier ein wenig, woraus folgt, daſs eine geringe Menge des Cyans an K, Na etc. gebunden ist. (C. r. l'Acad. des sciences **121**. 398—400. [2/9.*].) Hesse.

C. Matignon und **Deligny**, *Über Nitrosubstitutionen.* Nach Berthelot bestehen zwischen Nitrokörpern und den Salpetersäureestern bezüglich der Bildungswärme charakteristische Unterschiede:

$$C_6H_6 + HNO_3 = C_6H_5NO_2 + H_2O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +36{,}6 \text{ Cal.}$$
$$C_2H_5OH + HNO_3 = C_2H_5NO_3 + H_2O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +\ 6{,}2 \text{ Cal.}$$

Matignon fand (**92**. II. 65), daſs beim Nitroguanidin folgende thermische Gleichung stattfindet:

$$CN_3H_5 + HNO_3 = CN_3H_4(NO_2) + H_2O \quad . \quad . \quad . \quad +30{,}3 \text{ Cal.}$$

Hieraus würde sich ergeben, daſs die Substitution von NO_2 am N-Atom hinsichtlich ihres thermischen Effektes zwischen der Nitrosubstitution an C-Atom und derjenigen am O-Atom steht. Zur eingehenden Prüfung der Frage haben Vff. die Verbrennungswärme folgender Verbb. bestimmt:

	Verbrennungswärme	Differenz
o-Nitrophenol	688,2	44,3
Phenol	732,5	
p-Nitrophenol	689,1	43,4
Phenol	732,5	
o-Nitrobenzoësäure	730,4	44
Benzoësäure	774,4	
m-Nitrobenzoësäure	727	47,4
Benzoësäure	774,4	
p-Nitrobenzoësäure	728,8	45,5
Benzoësäure	774,4	
p-Nitroacetanilid	968,9	47,9
Acetanilid	1016,8	
Nitrobenzaldehyd	841,7	41,4.
Benzaldehyd	800,3	

Aus diesen Resultaten schliefsen Vff., dafs die Verbrennungswärme isomerer Nitroverbb. gleich ist, dafs man beim Vergleich also nur diejenige einer Verb. zu bestimmen nötig hat. Mit Ausnahme der letzten Differenz sind die Differenzen konstant. Die allgemeine Gleichung für die Bildung dieser Nitroverbb. berechnet sich dann folgendermafsen:

$$RCH + HNO_2 = RCNO_2 + H_2O \ldots\ldots + 36{,}7 \text{ Cal.}$$

Es wurde also derselbe Wert erhalten, den BERTHELOT für die Bildung nitrierter KW-stoffe (Bzl., Toluol, Naphtalin etc.) gefunden hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 422—24. 9/9. Lille. Chem. Institut.) HESSE.

Anorganische Chemie.

H. Traube, *Krystallographische Mitteilungen. (Mit fünf Figuren.)* 1. Bromsaures Kali, $KBrO_3$. Die besten Krystalle entstanden aus einer stark mit Bromkalium versetzten Auflösung des Salzes bei möglichst langsamer Verdunstung. Sie waren bis 0,5 cm lang, im Innern oft hohl, hatten a : c = 1 : 1,352 31, ihre Doppelbrechung war negativ, u. ihre Hemimorphie in der Richtung der Vertikalaxe wurde durch die Verteilung der Elektrizität und durch die in W. erhaltenen Ätzfiguren erwiesen. — 2. Succinjodimid, $C_4H_4NO_2J$. Durch das pyroelektrische Verhalten und die Ätzfiguren wurde die von GROTH bereits gefundene tetragonal-hemimorphe Ausbildung (Zugehörigkeit zur hemimorph-holoëdrischen Abteilung GROTH's) bestätigt. — 3. Bromshikimilakton, $C_7H_9BrO_5$ (**91**. I. 1057), hexagonal, hemimorph-hemiëdrisch mit sechszähliger Vertikalaxe, a : c = 1 : 2,231 47, stark pyroelektrisch. — Am Schlufs korrigiert Vf. die Angabe in seiner früheren Arbeit (**93**. II. 790), dafs der Matikocampher die Polarisationsebene des Lichtes bei 1 mm Plattendicke um 2°,4 drehe dahin, dafs die Drehung blofs 2° 4′ betrage, und bemerkt, dafs von v. SEHERR-TOSS auch die Drehung der Polarisationsebene durch Laurineencampher konstatiert sei. (Z. Krystall. **23**. 577—83. [Berlin.].) HAZARD.

H. Pélabon, *Über die Bildung von Selenwasserstoff.* Vf. hat den Einfluſs der Temperatur bei der Bildung des H_2Se (vgl. **93**. II. 189) untersucht unter Anwendung von möglichst wenig Se, welches aber noch genügend war, dafs ein Rest desselben in der Röhre flüssig blieb. Die dabei angewandte Methode war die von DITTE (Annales de l'École supérieure [2.] **1**. 294) angegebene. Für jede Temperatur wurde

das Verhältnis $\frac{p_1}{p_2}$ des Partialdruckes des H zum Partialdruck des H_2Se des erhaltenen Gemisches bestimmt und aus diesen eine Gleichung berechnet, deren Diskussion ergiebt, dafs für das Verhältnis $\frac{p_2}{p_1 + p_2}$ bei 575° ein Maximum bestand. Dieses Resultat wurde experimentell bestätigt. Diese bemerkenswerte Eigenschaft des H_2Se, bei einer bestimmten Temperatur ein Maximum der Beständigkeit und ein Minimum der Dissociation zu zeigen, wurde schon von DITTE angekündigt. — Die Bildungswärme des H_2Se berechnet Vf. aus der Gleichung mit —17 380 kleinen Grammcalorien, während FABRE direkt für dieselbe die Zahl —18 000 cal. fand. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 401—4. [2/9.*] Lille. Allgem. Lab. der Fakultät der Wissenschaften.) HESSE.

P. Sabatier u. **J. B. Senderens**, *Über die Reduktion des Stickoxyds durch Eisen oder Zink.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 789—94. — C. **95**. II. 10.) ARENDT.

P. Sabatier und **J. B. Senderens**, *Über die Reduktion des Stickoxyduls durch die Metalle in Gegenwart von Wasser.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 794—98. — C. **95**. II. 149.) ARENDT.

E. Dorn und **H. Erdmann**, *Über das von Berthelot beschriebene Fluoreszenzspektrum des Argons.* Die von BERTHELOT (**95**. I. 1000) angegebenen Beobachtungen werden von Vff. dahin gedeutet, dafs BERTHELOT das Quecksilberspektrum u. wahrscheinlich Spuren des Stickstoffspektrums beobachtet habe. Vff. überzeugten sich, dafs eine geringe Beimengung von N zum Argon bei hohem Druck das Argonspektrum fast ganz unterdrückt. Die von BERTHELOT beobachteten Bänder im Rot, Gelb, Grün u. Violett rühren daher wahrscheinlich vom N her. Bei den Bedingungen, unter welchen Hg vom Gase in dem verwendeten Ag aufgenommen wird, scheint Acetylen eine Rolle zu spielen. Letzteres könnte unter der Einw. der stillen Entladung aus dem von BERTHELOT verwendeten Bzl. entstanden sein. (LIEBIG's Ann. **287**. 230—32. 6/7. Halle. Physikal. Inst.) HESSE.

William Crookes, *Das Spektrum von Ramsay's Verbindung des Argons mit Kohlenstoff.* Das von RAMSAY (S. 524) durch Entladungen zwischen Kohleelektroden im Argon enthaltene Gas zeigt die Linien des Argons und aufserdem kannelierte Gruppen, welche denen des Benzoldampfes, des Kohlendioxyds u. des Cyans ähnlich sind. Aufserdem tritt das Spektrum des Wasserdampfes auf. Man darf aus der Ähnlichkeit mancher Stellen des Spektrums mit dem Cyanspektrum nicht schliefsen, dafs Argon eine Modifikation des Stickstoffs sei, weil viele Kohlenstoffverbindungen ein nahezu identisches Spektrum haben. Heliumlinien fehlen in dem Spektrum des Gases. (Chem. News **72**. 99. 30/8.) BODLÄNDER.

H. Kayser, *Das blaue Spektrum des Argons.* Der Vf. teilt die Wellenlängen und Intensitäten einer sehr grofsen Anzahl von Linien des blauen Argonspektrums zwischen $\lambda = 340\ \mu\mu$ und $520\ \mu\mu$ mit. Die rote Argonlinie von $\lambda = 706{,}7\ \mu\mu$ ist nicht identisch mit der roten Heliumlinie bei $706{,}5\ \mu\mu$. (Chem. News **72**. 99 bis 100. 30/8. Bonn.) BODLÄNDER.

Ch. Bouchard, *Über das Vorkommen von Argon und Helium in gewissen Mineralwässern.* Aus dem W. einiger schwefelhaltigen Quellen der Pyrenäen entwickeln sich Gasblasen, welche für N gehalten worden sind. Vf. hat unter Mitwirkung von **Troost** das Gas einiger Quellen untersucht. Das Gas wurde mit KOH und P_2O_5 getrocknet und 24 Stunden über Magnesiumstreifen auf Rotglut erhitzt. Das Vol. des Gases wurde verringert, u. die Magnesiumstreifen bedeckten sich mit einer gelben Schicht, welche an der Luft unter Entw. von NH_3 weifs wurde. Wurde das Gas in

eine PLÜCKER'sche Röhre mit Magnesiumfaden eingeführt und ein Strom durchgeleitet, so verschwanden die letzten Spuren N, und es zeigte sich, dafs die aus den verschiedenen Quellen gewonnenen Gase nicht dieselbe Zus. besafsen. Das eine gab die charakteristischen Streifen des Argons und Heliums. Die an der Quelle des Bois gesammelten Gase zeigten die Linien des Heliums. Eins derselben enthielt noch ein anderes Element. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 392—94. [2/9.*].) HESSE.

L. Troost und **L. Ouvrard**, *Über die Verbindung des Magnesiums mit Argon und Helium.* Zum Nachweis von Argon und Helium im Stickstoff braucht das Gasgemenge nicht erst über Magnesiumspäne auf Rotglut erhitzt zu werden, um den gröfsten Teil des N absorbieren zu lassen. Bei Anwendung einer mit Magnesiumfaden versehenen PLÜCKER'schen Röhre und einer mit MARCEL-DEPREZ-Unterbrecher versehenen RUHMKORF'schen Rolle kann man geringe Mengen Argon und Helium direkt nachweisen. Vff. haben dieses bei den von BOUCHARD aufgefangenen Gasen aus der Quelle des Raillère und des Bois konstatiert (vgl. vorst. Ref.). Das trockene Gas wurde in die PLÜCKER'sche Röhre gebracht und starke Ströme durchgeleitet. Anfangs wird der N langsam absorbiert, aber bei genügend vermindertem Druck wird die Temperatur des Magnesiumfadens genügend erhöht, dafs eine Verdampfung beginnt. Es bildet sich dann um den Faden ein Metallspiegel. Dann beginnt eine sehr heftige Absorption des N, das Spektrum desselben verschwindet, und man kann die charakteristischen Linien von Argon und Helium beobachten. Führt man mittels eines Glashahnes neue Mengen des Gases in die Röhre, so kann man die Stärke der Spektren erhöhen. Setzt man das Einleiten des Stromes mehrere Stunden fort, so verschwinden die Linien mehr und mehr, und es entsteht ein vollkommenes Vakuum. Argon und Helium, die sich beim Erhitzen auf Rotglut mit Magnesium nicht merklich verbinden, reagieren also unter längerem Einflufs starker Ströme mit diesem Metall. — Platin zeigt ähnliche Erscheinungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 394—95. [2/9.*].) HESSE.

G. Marchetti, *Studium einiger Fluorsalze und Fluoroxysalze des Kaliums.* (Z. Anorg. Ch. **10**. 66—74. — C. **95**. II. 524.) ARENDT.

R. Scharizer, *Beitrag zur Kenntnis der Thalliumtartrate. (Mit vier Figuren.)* Hinsichtlich des Wassergehaltes des Thalliumtartrates wurden seither abweichende Angaben gemacht, jetzt stellt sich heraus, dafs sowohl ein wasserhaltiges wie ein wasserfreies dargestellt werden kann. 1. Wasserfreies Thalliumtartrat entsteht, wenn in eine Lsg. von Rechtsweins. so viel Thalliumcarbonat gebracht wird, als notwendig ist, um neutrales Thalliumtartrat zu erhalten, diese Lsg. dann über dem Wasserbad bis zum Beginn der Krystallbildung eingeengt und sich dann selbst überlassen wird. Die so erhaltenen Krystalle bleiben bei 120° durchsichtig und verlieren nichts am Gewicht, sie sind monoklin (1,2080 : 1 : 0,6686) und nach der Orthoaxe säulenförmig entwickelt. D^{23}. 4,7337. — 2. Wasserhaltendes Thalliumtartrat wurde durch langsames Eindunsten der beschriebenen Lsg. über Schwefelsäure erhalten. Die Krystalle enthielten auf 72,12 Tl. 1,60 H_2O. Der Analogie wegen macht Vf. die Pyramide (111) RAMMELSBERG's zu der mit dem Symbol (121) und erhält dadurch 0,9530:1:0,3711. D^{25}. 4,5991. (Z. Krystall. **23**. 565—71. [Czernowitz.].) HAZARD.

Balland, *Über Aluminiumgeräte.* Vf. hat wie früher (**92**. II. 204) einige Aluminiumgeräte, besonders solche für den Armeegebrauch (Feldflaschen, Schüsseln etc.) untersucht. Die manchmal angewandte Reinigung mittels Laugen, von denen Spuren auf den Geräten zu finden waren, ist zu vermeiden. Die Abnutzung kommt im wesentlichen von dem Gehalt an Verunreinigungen, wie Fe, Si, N, C, Kohlenstoffbor etc., welche manchmal bis zu 8% im Aluminiumblech gefunden werden, her.

Das neuerdings von der Industrie dargestellte Al besitzt nur 0,7—0,9% Unreinigkeiten und wird dasselbe noch verbessert werden. Lötungen und Verzierungen von fremden Metallen sollten vermieden werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 381 bis 383. [26. 8.*].) HESSE.

Organische Chemie.

J. Beckencamp, *Krystallographische Untersuchung einiger organischer Substanzen. II. Reihe. (Mit vier Figuren.)* 1. Phenylakridin, $C_6H_4.CN.C_6H_5.C_6H_4$, krystallisiert aus A. in hellgelben Prismen, aus denen man durch Sublimation farblose Blättchen von gleicher Gröfse erhält. Vf. schreibt die Färbung dissociierten Krystallmolekülen zu. Monoklin, 0,9915 : 1 : 1,0257, ac = 27° 33′. Die gelben Krystalle sind pleochroitisch mit vorherrschenden (110) und ($\bar{1}$11), die farblosen bilden durch starke Entwicklung von (010) sechsseitige Täfelchen. — 2. Salpetersaures Jodosobenzol, $C_6H_5.J(O_2N)_2$, monoklin, 2,3124 : 1 : 1,2784, ac = 51° 45′, dicke, gelbe, schwach pleochroitische Tafeln. — 3. Guajacol, $C_6H_4(OH)(OCH_3)$. F. 27°, hexagonal (trapezoëdrisch-tetartoëdrisch), a : c = 1 : 0,9933. Die häufig mehrere Zentimeter langen und halb so dicken Krystalle sind anfangs farblos, werden durch das Sonnenlicht schwach rosa und besitzen einen starken, eigentümlichen Geruch. — 4. Diacetyldiamidodibrombenzol, $C_6H_2(NHCOCH_3)_2^{1,4}Br_2^{2,5}$, rhombisch, 0,6793 : 1 : 1,4451. Dünne, farblose Blättchen nach der Basis. — 5. Acetylparanitrophenol, $C_6H_3.OCO^1CH_3.NO_2^4$, rhombisch, 0,9204:1:0,8826, farblose, nach der Basis tafelförmige Krystalle. — 6. Acetylorthodibromparanitroanilin, $C_6H_2.NHCO.CH_3^1.NO_2^4.Br_2^{2,6}$, 0,8161 : 1 : 0,9566, ac = 71° 0′. Nach der Basis tafelförmige, teils gleichseitige, teils nach der b-Axe verlängerte Krystalle. — 7. Metanitrometaxylolazoimid, $C_6H_2.N_3^1.NO_2^3.(CH_3)_2^{4,6}$, monoklin, 1,2453 : 1 : ?, ac = 78° 51′. Braune Blättchen nach der Basis. (Z. Krystall. **23**. 572—76. [Mühlhausen i. Els.].) HAZARD.

Claudio Fermi und **Giuseppe Montesano**, *Die von den Mikroben bedingte Inversion des Rohrzuckers.* Unter ca. 70 Mikrobenarten, mit welchen experimentiert wurde, übten in den gewöhnl. mit Rohrzucker versetzten Bouillonkulturen eine invertierende Wirkung aus nur der Bac. Megaterium derjenige des Kieler Hafens, Proteus vulgaris, Bac. fluoresc. liquef., weifse Hefe, Rosahefe; eine unbeständige Wirkung: die Choleravibrionen und der Vibrio Metschnikovii. Wenn die Rk. der Rohrzuckerbouillon sich änderte, verloren einige der genannten Mikroben ihre invertierende Eigenschaft; dasselbe gilt in durch MgO übermäfsig alk. gemachter Rohrzuckerbouillon für den Bac. fluoresc., Proteus und Rosahefe; in leicht sauer gemachter Bouillon dagegen behalten sie, mit Ausnahme des Vibrio Metschnikovii und einiger Bakterienarten, ihr Inversionsvermögen bei. Die Produktion von Invertin findet nicht nur bei Ggw. von Zucker, sondern auch in nicht gezuckerter, mit Glycerin vermengter Bouillon statt. In peptonisierter, kein Glycerin enthaltender oder in traubenzuckerhaltiger Bouillon fällt die Invertinerzeugung bei den Bac. aus dem Kieler Hafen und fluoresc. liquef. aus und ist unbeständig bei Megaterium und weifser Hefe.

Der Beginn der Invertinerzeugung ist nach den Nährsubstraten u. den Mikrobenarten verschieden. Das erste Erscheinen wurde gewöhnlich 2—3 Tage nach der Einimpfung, manchmal aber, wie beim Kieler Bac., in gezuckerter, und beim Proteus in glycerinhaltiger Bouillon schon nach 24 Stunden beobachtet, mitunter, wie bei den Hefen, trat es in einfacher oder gezuckerter Bouillon erst nach 8 oder 9 Tagen ein. Das Erscheinen des Enzyms fand gewöhnlich in der glycerinhaltigen Bouillon eher, als in der Zucker enthaltenden statt, mit Ausnahme des Kieler Bac. und der

Spaltpilze, bei denen gerade das Gegenteil geschieht. Endlich ist die Thatsache hervorzuheben, daſs in Kulturen, die in Rohrzuckerbouillon sich entwickelten, am ersten und zweiten Tage kein Invertzucker, aber doch aktives Invertin nachzuweisen ist; entweder muſste das Invertin keine nachweisbare Zuckermenge invertiert haben, oder man muſs an ein „unreifes“ Invertin, an ein „pyogenes“ Enzym denken.

Die Mikroben bilden auch auf eiweiſsfreien Substraten Invertin. In einer Nährlsg. mit Glycerin produzieren sie sämtlich dieses Enzym, mit Ausnahme des Kieler Bacillus u. Prot. vulgaris (letzterer unbeständig); solches findet übrigens mitunter auch in einer Nährlsg. ohne Glycerin statt, ausgenommen der Prot. vulgaris. In einer reinen 5%igen Glycerin- oder Rohrzuckerlsg. bilden nur Asperg. niger u. Penicill. glaucum Invertin. Bei der Inversion des Zuckers seitens der Mikroben konnte immer die Aktivität eines l. Enzyms nachgewiesen werden, und ist wahrscheinlich diesem allein die Inversion zuzuschreiben. Die Menge des erzeugten Invertins u. dessen Aktivität ist bei den Spaltpilzen gröſser, als bei den Schizomyceten. Mittels Wärme kann man die Invertinproduktion verringern oder aufheben u. auch das Invertierungsvermögen einiger Mikroben auf mehrere Generationen verringern oder zerstören. Die Zerstörung trat z. B. beim Proteus vulgaris ein, während bei Rosahefe u. beim Kieler Bacillus nur eine Verminderung zu beobachten war. Die zur Zerstörung des Invertins der verschidenen Mikroorganismen notwendige Temperatur ist je nach ihrer Spezies verschieden; das Invertin der Spaltpilze widerstand noch über eine Stunde lang einer Hitze von 100° C. Das in Wirkung begriffene, d. h. das mit Rohrzucker vermischte Invertin ist der Wärme wie anderen Agenzien gegenüber widerstandsfähiger, während das in den Kulturen der Mikroorganismen vorhandene Enzym den SS. und Alkalien gegenüber sehr empfindlich ist. Das Invertin der Hyphomyceten ist am widerstandsfähigsten. Die anorganischen SS. sind schädlicher als die organischen, unter den alkal. reagierenden Verbb. erwies sich Kali als das schädlichste. — Von den verschiedenen mit Inversionsvermögen versehenen Mikrobenarten lieſs sich für den Asperg. niger u. noch mehr für das Penicill. glauc. ein Durchgang des Enzyms durch die tierische Membran nachweisen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **1.** [II. Abteilg.] 482—87. 542—56. Hyg. Inst. Univ. Rom.) PROSKAUER.

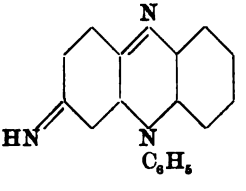
Paul Lemoult, *Einwirkung von Kohlensäure, Wasser und Alkalien auf die Cyanursäure und ihre gelösten Kalium- und Natriumsalze.* Da die Cyanurs., wie früher gezeigt ist, bei der Neutralisation durch KOH oder NaOH nur 12,6 Cal. Wärme entwickelt, so lassen sich die Monokalium- und Mononatriumsalze derselben durch Einleiten von CO_2 in die Lsg. der Trikalium- und Trinatriumsalze darstellen. Durch weiteres Einleiten gelingt es, die S. ganz in Freiheit zu setzen. — Läſst man eine Lsg. der Cyanurs. nach der Neutralisation einige Zeit stehen, so bewirkt Zusatz von Alkali von neuem Temperaturerhöhung. Da die Kalium- u. Natriumsalze durch W. nicht merklich dissociiert werden, so vermutet Vf., daſs diese thermischen Erscheinungen durch eine langsame Zers. der S. unter Bildung von NH_3 erklärt werden können. Versuche bestätigten diese Vermutung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121.** 404—6. [2/9.*].) HESSE.

O. Fischer und **E. Hepp**, *Über die Einwirkung von Alkalien auf p-Nitrotoluolsulfosäure.* Die von den Vff. durch Einw. von NaOH-Lauge auf p-Nitrotoluolsulfosäure erhaltene p-Nitrosostilbendisulfos. (**93.** II. 810) wurde von F. BENDER für p-Azoxystilbendisulfos. erklärt. Demgegenüber wird durch wiederholte Titration der Verb. mit $FeSO_4$ nachgewiesen, daſs BENDER im Irrtum ist. Überdies wäre die Oxydation der Verb. zu p-Nitrostilbendisulfos. nicht möglich, falls eine Azoxysäure vorläge; denn Azoxybenzol liefert bei Oxydation kein Nitrobenzol, wie die Vff. von neuem nachwiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28.** 2281—83. 16/9. [14/8.].)

SCHMITZ-DUMONT.

O. Fischer und E. Hepp, *Über die Beziehung der Induline zu den Safraninen* (vergl. JAUBERT **95**. I. 690. 878; II. 400. NIETZKY, S. 94 und 101. KEHRMANN, Seite 486). Mauveïne, Indazine, Rosinduline, Naphtylrot und -blau, Magdalarotfarbstoffe sind nachgewiesenermafsen Glieder einer Farbstoffklasse. Die Zugehörigkeit des Phenosafranins und seiner Derivate hierzu folgt daraus, dafs Mauveïne phenylierte Safranine sind, und dafs das alkalische Spaltungsprod. des Phenosafranins, das Safranol als Oxyaposafranin aufzufassen ist. Safranol enthält nur ein OH, woraus zu folgern ist, dafs auch die Phenosaphraninbase, wenigstens bei 100°, wasserfrei ist, demnach die gleiche Konstitution wie Mauveïne, Indazine, Rosinduline hat. Bei Auffassung der Safraninsalze als Ammoniumsalze ist auf die besonderen Eigentümlichkeiten der Ammoniumverbb. ringförmiger N-Verbb. Rücksicht zu nehmen; echte Ammoniumverbb. können sie nicht sein, da die Basen aus den Salzlsgg. durch CO_2-freies Alkali abgeschieden und durch Ä., Methylal etc. extrahiert werden. Entamidierung des Phenosafranins giebt Aposafranin, welches in den Salzen mit den Indazinen, Rosindulinen etc. völlig analog als das einfachste, dem Rosindulin $C_{22}H_{15}N_3$ entsprechende Mesophenylderivat der Reihe zu betrachten ist. Hiergegen lag früher als Bedenken der Wassergehalt der Base vor. Vff. analysierten von neuem das aus Methylal umkrystallisierte Aposafranin, wonach es als wasserfrei anzusehen ist. Dies wird bestätigt durch die Zusammensetzung des *Benzoylaposafranins*, aus Bzl umkrystallisiert $C_{25}H_{17}N_3O + C_6H_6$, dunkelviolette Blättchen, verliert bei 100° das Krystall-Bzl., ist stark basisch, bildet gelbe Salze.

Die ganze Gruppe ist aufzufassen als Parachinonderivate des Phenazinringes — in Einklang mit der Bildung vieler Glieder aus p-Nitrosobasen, p-Nitrosophenolen etc. — oder als tautomere Körper bald wie Ortho-, bald wie Parachinonderivate reagierend, worauf die Bildung von Salzen u. Hydraten deutet. Hiernach käme nebenstehende, früher für das einfachste Benzolindulin angenommene Formel dem Aposafranin zu, und für die Benzolinduline, welche durch geringere Basizität, geringere Lebhaftigkeit der Nuancen u. die verschiedene Farbe von Base u. Salzen sich von den Safraninen, Rosindulinen etc. unterscheiden, sind die früheren Ansichten nicht mehr befriedigend.

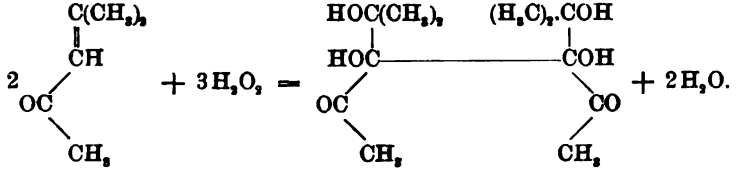


Aposafranon, aus Aposafranin durch Erhitzen der wss. Lsg. auf 180° unter Druck dargestellt, giebt mit Anilin und salzsaurem Anilin auf dem Wasserbad digeriert ziegelrote Nadeln, F. 256°, früher als *Benzolindon*, $C_{18}H_{12}N_2O$ beschrieben, nach den nun ausgeführten Analysen jedoch als *Anilidoaposafranon*, $C_{24}H_{17}N_3O$, zu betrachten. Durch kurzes Kochen dieses Körpers mit 75%iger H_2SO_4 wird unter Abspaltung der Anilidogruppe *Oxyaposafranon*, früher als Benzolindonhydrat beschrieben, erhalten. Diese Verb. $C_{18}H_{14}N_2O_2$, goldbronceglänzende Nadeln, bei 230° erweichend und unter Ausstofsung eines braunen Dampfes bei 280° schmelzend, bildet sich auch direkt aus Aposafranon beim Kochen mit alkoh. KOH, was aus der Chinonnatur des Körpers erklärbar ist. Anilidoaposafranon wird durch Reduktion mit Zn und Essigs. u. nachfolgendes Kochen der gelb gewordenen Lsg. mit PbO_2 in Aposafranon zurück verwandelt. Analog wird das aus Aposafranin erhaltene einfachste Indulin das Anilidoaposafranin zurückverwandelt.

Aus vorstehendem folgt weiter: Phenylindulin, aus Benzolindol (Anilidoaposafranin) durch Einführung einer Anilgruppe an Stelle von O erhalten, mufs die Formel $C_{30}H_{22}N_4$ statt $C_{24}H_{17}N_3$ haben und Amidophenylindulin, welches entamidiert Phenylindulin giebt, $C_{30}H_{23}N_5$ sein. Ganz allgemein wären nunmehr die Induline als Anilidosafranine zu betrachten, wodurch die oft eintretende gleichzeitige Bildung beider Farbstoffgruppen verständlich wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2283—89. 16/9. [14/8.] Erlangen u. Höchst a. Main). SCHMITZ-DUMONT.

R. Wolffenstein, *Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Aceton und Mesityloxyd.* Verd. (1%ig.) H_2O_2-Lsg. greift Aceton nicht an (S. 307), dagegen scheidet sich aus der Mischung mit 10%ig. H_2O_2 nach mehrtägigem Stehen *Acetonsuperoxyd*, $C_3H_6O_2$, ab, farblose, neutral reagierende Krystalle, F. 97°, unl. in W., SS. und Alkalien, ll. in Bzl., Aceton, Ä. etc., zeigen würzigen Geruch, verflüchtigen sich beim Stehen an der Luft, explodieren heftig bei Schlag oder Erhitzen (Explosibilität des H_2O_2 beruht auf Zersetzung derartiger Superoxyde, herrührend von der Reinigung mit Ä.). Das Molekulargewicht stimmt auf $(C_3H_6O_2)_3$, weshalb die Verb. als *Tricykloacetonsuperoxyd* bezeichnet wird. Im Einklang mit dieser Kondensation bildet sich der Körper aus reinem H_2O_2 u. Aceton erst nach Zusatz einiger Tropfen H_3PO_4. Die Verb. reagiert nicht mit Acetanhydrid; Erwärmen mit verd. H_2SO_4 zerlegt sie in die Komponenten H_2O_2 und Aceton.

Mesityloxyd reagiert mit 10%ig. H_2O_2 während mehrmonatlichem Stehen, wobei nicht wie im vorhergehenden Falle O, sondern H_2O_2 addiert, u. die Verb. $(C_6H_{11}O_3)_2$ entsteht nach der Formelgleichung:

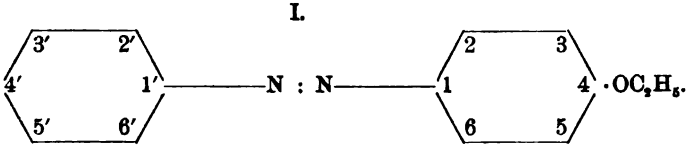


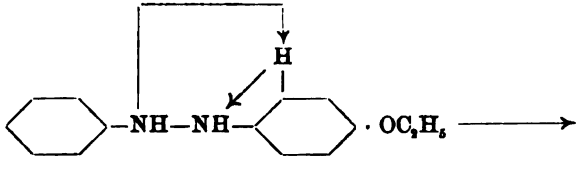
Blendend weiße, körnige Krystalle von neutraler Rk., F. 123°, unl. in W., verd. SS. und Alkalien, ll. in Bzl., Aceton, Ä. etc. Hydroxylamin wird durch die Verb. zu HNO_2, Phenylhydrazin unter Entweichen von N zu C_6H_6 oxydiert, mit verd. H_2SO_4 erwärmt, zerfällt sie in die Komponenten, ist nicht explosiv. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2265—69. 16/9. [25/7.] Organ. Laborat. d. Techn. Hochsch. Berlin.)

SCHMITZ-DUMONT.

P. Jacobson, *Über das Verhalten von Axophenoläthern bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure.* Der Äthyläther des p-Oxyazobenzols, $C_6H_5—N=N—C_6H_4.OH$, diente Vf. als Ausgangspunkt einer Unters. (**92**. I. 707; **93**. I. 831), welche zur Auffindung der „Semidin-Umlagerung" der Hydrazokörper führte. Dieser Azophenoläther, *p-Äthoxyazobenzol* oder *Benzolazophenetol* (I.), liefert bei der Red. mit $SnCl_2$ u. HCl vier basische Prodd.: 1. ein *Orthosemidin* (II.), das 2-Amido-5-äthoxydiphenylamin; 2. ein *Parasemidin* (III.), das 4-Amido-4'-äthoxydiphenylamin; 3. Anilin; 4. Paraphenetidin. — Die beiden Basen Nr. 1 u. 2 sind Umlagerungsbasen. Bei der Bildung der ersten wird ein zur Hydrazogruppe o-ständiges Wasserstoffatom des äthoxylhaltigen Benzolkerns, bei der Bildung der zweiten Base ein

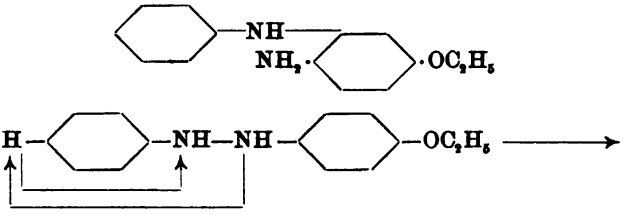
I.



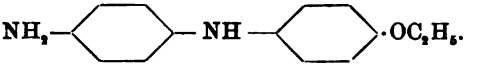


zur Hydrazogruppe p-ständiges H des äthoxylfreien Benzolkerns verwendet, um aus einer indifferenten Imidhälfte der Hydrazogruppe eine basische Amidogruppe zu bilden.

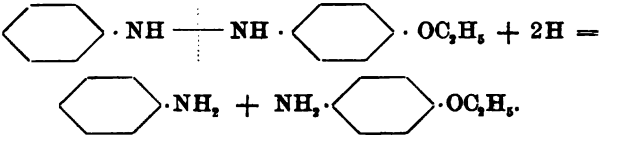
II.



III.



Die Basen Nr. 3 und 4 sind Spaltungsbasen, dadurch entstanden, daſs das primäre Reduktionsprodukt (Benzolhydrazophenetol durch weitergehende Reduktion noch zwei H aufnimmt, wodurch eine Sprengung der Hydrazogruppe unter Bildung zweier Moleküle bewirkt wird:



Es finden demnach bei der Reduktion des Benzolazophenetols mit $SnCl_2$ und HCl drei Vorgänge statt: die Orthosemidinumlagerung, die Parasemidinumlagerung und die Spaltung.

Unterwirft man Homologe, resp. andere Substitutionsprodd. des Benzolazophenetols den gleichen Reduktionsbedingungen, so zeigt es sich, daſs die Ggw. von Substituenten an bestimmten Stellen sehr wesentliche Veränderungen bezüglich des quantitativen Verhältnisses obiger drei Rkk. bedingt, und zwar treten hierbei gewisse Gesetzmäſsigkeiten auf. Vf. untersuchte 15 verschiedene Äther von Homologen des Oxyazobenzols — den Formeln:

$$CH_3—C_6H_4—N_2—C_6H_4.OR \text{ oder } C_6H_5—N_2—C_6H_3(CH_3).OR,$$
$$CH_3—C_6H_4—N_2—C_6H_3(CH_3).OR \text{ oder } (CH_3)_2C_6H_3—N_2—C_6H_4.OR$$

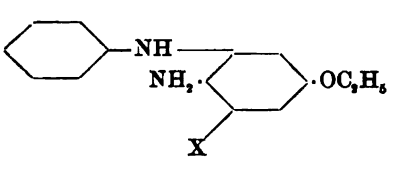
entsprechend, und ferner drei Äthyläther von isomeren Dioxyazobenzolen $C_2H_5O.C_6H_4—N_2—C_6H_4.OC_2H_5$.

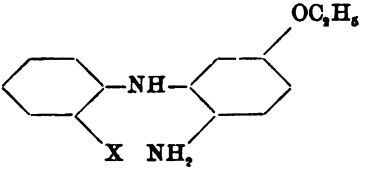
Die Umlagerungsbasen zeigten sich entweder als Derivate des o- oder des p-Amidodiphenylamins (o-, bezw. p-Semidine). In keinem einzigen Falle wurde, entgegen den Angaben von Nölting und Werner (91. I. 73) als Prod. der Reduktion eine Diphenylaminbase aufgefunden. Hinsichtlich der Konstitution der Parasemidine bedarf es keiner speziellen Angaben, da ein Parasemidin aus einem einfach p-substituierten Hydrazokörper nur entstehen kann, wenn das nicht — p-substituierte H-Atom (4′) zum Stickstoff wandert. Zur Orthosemidinbildung wird stets ein H des p-äthoxylierten Benzolkerns verwendet. (NB. Für die o-Semidine aus p-Toluolazophenetol u. p-Toluolazo-m-kresetol ist letzteres noch nicht nachgewiesen.) Die quantitativen Verhältnisse der gefundenen Reduktionsprodd. wurden vom Vf. in 2 Tabellen übersichtlich zusammengestellt und ergaben sich aus diesen Resultaten folgende zwei Sätze:

1. Die Ggw. eines zur Azogruppe orthoständigen Methyls oder Äthoxyls im Molekül eines Azophenoläthers bedingt eine Erschwerung der Orthosemidinumlagerung.

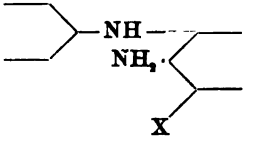
2. Symmetrische Verteilung der Substituenten zu beiden Seiten der Azogruppe erhöht bei Azophenoläthern, die beide Parastellungen zur Azogruppe besetzt enthalten, die Spaltbarkeit, verringert die Umlagerungsfähigkeit.

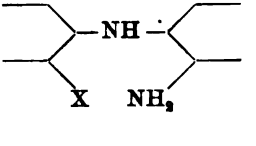
Deutung der Ergebnisse. Hinsichtlich des ersten Satzes kämen den resultierenden korrespondierenden o-Semidinen folgende Formeln zu:



resp.


Will man nun die Beobachtungen über die Erschwerung der o-Semidinbildung im stereochemischen Sinne deuten, so wäre anzunehmen, dafs bei den Gruppierungen:

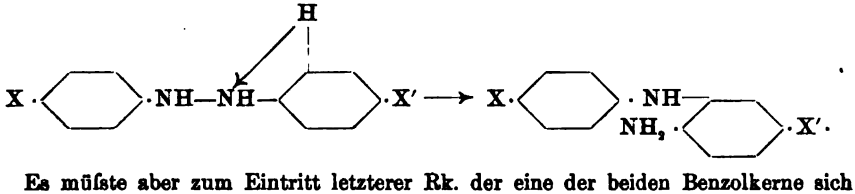


und


aus räumlichen Gründen der Nebeneinanderstellung der einzelnen Atome, bez. ihren periodischen Bewegungen Schwierigkeiten erwachsen; es wird daher die Parasemidinbildung oder — wo auch diese verhindert ist — die Spaltung in solchen Fällen vorgezogen werden, wo die Orthosemidinbildung eine jener räumlich unbegünstigten Gruppierungen entstehen lassen würde.

Vf. verweist auf Beobachtungen über die Esterbildung und die Bildung von Fuchsinfarbstoffen, welche jenen über die Semidinbildung ähneln. Es handelt sich in allen diesen Fällen nicht um eine absolute Reaktionsverhinderung, sondern nur um eine solche unter bestimmten Reaktionsbedingungen. Die mit HCl und A. sich nicht esterifizierenden SS. geben glatt ihre Ester bei der Einw. von Jodmethyl auf die Silbersalze. Zu Triphenylmethanfarbstoffen von jener Substituentenstellung, wie sie durch Oxydationsreaktion nicht erhalten werden, gelangt man durch Kondensationsreaktionen. Das Benzolhydrazo-m-kresetol, welches nach Vf. und Hugershoff durch $SnCl_2$ und HCl kein o-Semidin liefert, wird in ein solches durch Erhitzen mit CS_2 übergeführt.

Hinsichtlich der zweiten Regel, dafs symmetrische Verteilung der Substituenten bei zweifach p-substituierten Azophenoläthern die Spaltbarkeit auf Kosten der Umlagerungsfähigkeit erhöht, ergiebt sich folgendes: Die p-Semidinumlagerung ist, da hier die beiden p-Stellen besetzt sind, unmöglich. Gegen die o-Semidinumlagerung scheint kein Hinderungsgrund vorzuliegen:



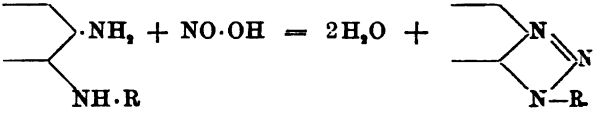
Es müfste aber zum Eintritt letzterer Rk. der eine der beiden Benzolkerne sich abweichend vom anderen verhalten, d. h. verschieden von diesem sein, so dafs derselbe im Gegensatze zum anderen leichter disponiert wird, ein H zur Sprengung der Hydrazogruppe zu liefern. Da nun der zunächst entstehende Hydrazokörper wegen

seiner symmetrischen Struktur eine solche Disposition zur Umlagerung nicht be… so wird derselbe grofsenteils durch die weitere Einw. des Reduktionsmittels gesp…

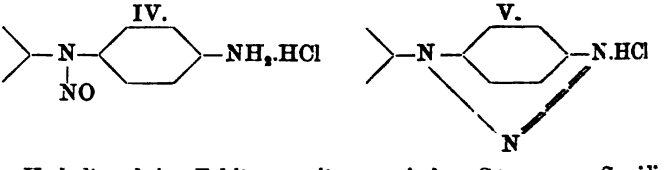
Einigermafsen auffallend erscheint nur, dafs schon die symmetrische V… teilung der Substituenten — selbst bei recht verschiedenartiger Natur d… selben — starke Spaltung bedingt.

Durch Abänderung der Versuchsbedingungen in einem der Spaltung entg… wirkenden Sinne — Behandlung in kalter alkohol. Lsg. mit HCl und SnCl… können auch symmetrisch konstituierte, zweifach para-substituierte Hydrazob… erheblich umgelagert werden.

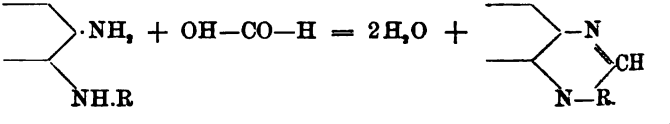
Methoden der Untersuchung. Die Red. der betreffenden Körper ge… unter gleichartigen Bedingungen, u. zwar durch Eintragen des betr. Azophenolä… — in A. suspendiert, bezw. gelöst — in das gelinde erwärmte Reduktionsgemisch. … Zur Ermittelung der Konstitution der Umlagerungsbasen dienten: 1. Das *Verhal… gegen salpetrige Säure*: Ein o-Semidin giebt — in sehr verd. HCl-Lsg. — mit NaNO… Lsg. zunächst schmutzigrote oder rotviolette Färbung, dann Nd. von krystallin. A…



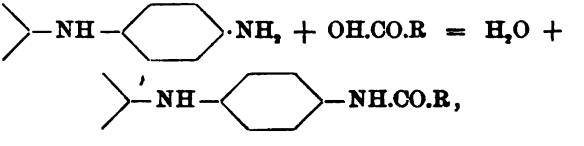
Ein in der p-Stellung zur Imidgruppe äthoxyliertes p-Semidin dagegen gibt … sehr verd. salzsaurer Lsg. beim Zusatz des ersten Tropfens $NaNO_2$-Lsg. eine … intensive, prächtig blauviolette oder reinblaue unbeständige Färbung. Beim weit… Zusatz von $NaNO_2$ verschwindet letztere, die Lsg. wird häufig rot und schlie… stets rotgelb oder goldgelb. Nd. tritt nicht ein. Die goldgelbe Färbung der D… lsg. fand Vf. bei allen p-Semidinen, die durch Umlagerung von Hydrazoverbb. … standen. Als Träger der vorübergehenden, intensiven Färbungen könnte man … Salz eines p-Amidonitrosamins (IV.) annehmen, welches intermediäre Prod. dann … die Diazoverb. (V.) übergeht. Die den gewöhnlichen Diazoverbb. nicht ganz ana… Konstitution der letzteren würde ihrer grofsen Beständigkeit entsprechen.

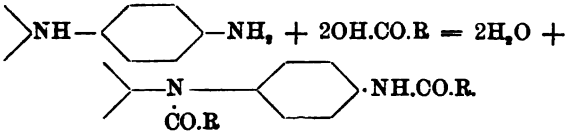


2. *Das Verhalten beim Erhitzen mit organischen Säuren.* o-Semidine lie… beim Kochen mit wasserfreier Ameisens. oder Essigsäure Anhydroverbb. (Methen… resp. Äthenylverbb.; l. in verd. Säuren:



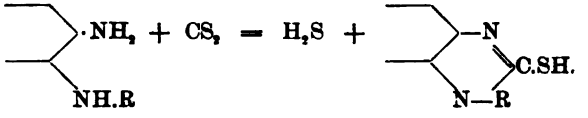
p-Semidine geben in der gleichen Rk. unter Austritt von einem Mol. W. für jed… eintretenden Säurerest Prodd., ohne basischen Charakter.



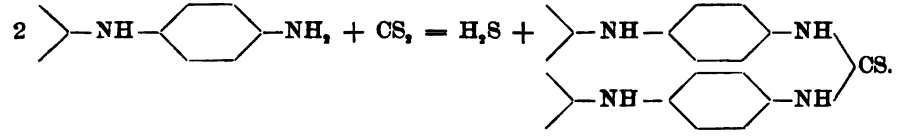


Kochen mit Eg. führte nur zu Monacetylderivate, Kochen mit Ameisensäure zu einem Diformylderivat.

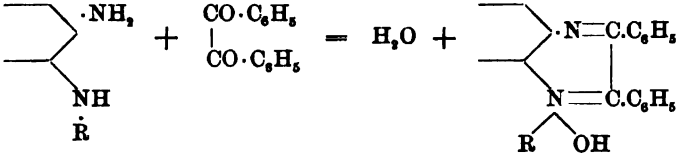
3. *Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff.* Ein Mol. o-Semidin verbindet sich mit einem Mol. CS_2 unter Austritt von einem Mol. H_2S. Das Prod. ist ll. in verd. Alkalien, sehr krystallisationsfähig.



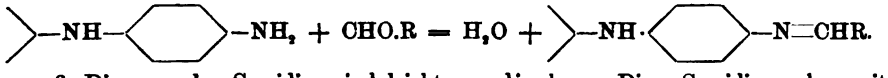
Zwei Mol. p-Semidin geben mit einem Mol. CS_2 *Sulfoharnstoff* unter Austritt von einem Mol. H_2S:



4. o-Semidine kondensieren sich mit Benzil zu *Stilbazoniumbasen* (O. N. Witt, **92**. I. 745.

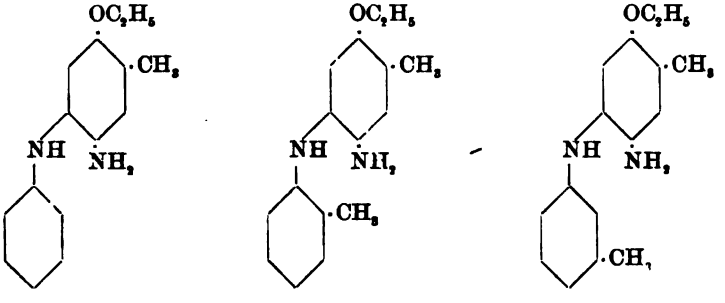


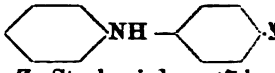
5. Mit aromat. Aldehyden reagieren die p-Semidine nach folgender Gleichung:



6. Die o- und p-Semidine sind leicht oxydierbar. Die o-Semidine geben mit $FeCl_3$ Färbungen, welche häufig durch konz. HCl in ihrer Nüance charakteristisch verändert werden. Die Eisenchloridfärbungen der p-Semidine werden durch konz. HCl meist zum Verschwinden gebracht.

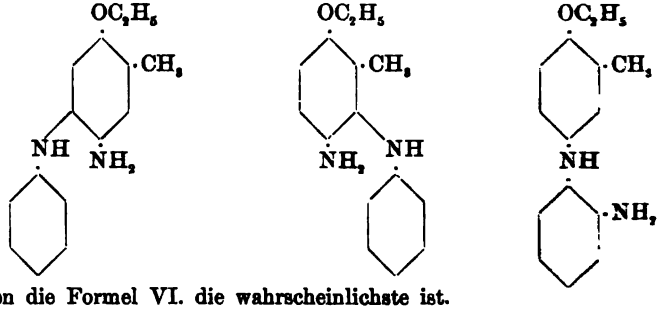
Folgende *o-Semidine*, welche in dem zweifach amidierten Benzolkern die p-Stellung zur Imidgruppe besetzt enthalten, werden mit $FeCl_3$ glatt zu *Anilidochinonen* oxydiert.



Die aus p-Äthoxykörpern entstehenden *p-Semidine* (Methylderivate des 4-Äth[illegible] 4'-amidodiphenylamins) liefern bei energischer Oxydation mit Chromsäuregem[illegible] *Benzochinon*, resp. seine Homologen. — Bleisuperoxyd oxydiert (bei gemäſ[illegible] Oxydation) nach HENCKE das einfachste p-Semidin  zu einer Verb., deren Eg.-Lsg. blaugrün ist u. durch Zn-Staub wieder entfärbt [illegible] Die äthoxylierten p-Semidine zeigen eine ähnliche Rk.

Die Konstitution der durch Reduktion eines Azophenoläthers von bekan[illegible] Struktur entstehenden p-Semidine ist eindeutig bestimmt, während für die o-Semidi[illegible] die Strukturfrage noch nicht endgültig erledigt ist. Ein durch Umlagerung des B[illegible] zolhydrazo-o-kresetols erhaltenes o-Semidin kann nämlich eine der 3 Formeln besitz[illegible]

VI. VII. VIII.



von welchen die Formel VI. die wahrscheinlichste ist.

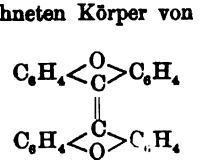
Am Schluſs behandelt Vf. die präparative u. analytische Verarbeitung der d[illegible] Reduktion erhaltenen Basengemische. (Forts. folgt.) (LIEBIG's Ann. **287**. 97–1[illegible] 6/7. [31/3.] Heidelberg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

W. Traube, *Über die Konstitution der Isonitramine.* Die Vermutung des V[illegible] daſs die aus Ketonen, Acetessigester etc. durch Einwirkung von NO erhalte[illegible] Isonitramine (**95**. I. 152) zu den aus monosubstituierten Hydroxylaminen u. N_2O_3 von BEHREND, WOHL, BAMBERGER dargestellten Verbb. gehören, findet eine wei[illegible] Bestätigung bei der Untersuchung der Isonitraminss. (**95**. I, 152). Beim Koch[illegible] mit Mineralss. werden dieselben in Hydroxylaminverbb., Amidoxylss. verwandelt (vergl. MILLER u. PLÖCHEL, **93**. II. 325). Dabei wurde stets Auftreten von N_2O beobachtet, wonach anzunehmen, daſs die Rk. z. B. bei Isonitraminessigs. folgende[illegible] maſsen verläuft: $HO_2N_2CH_2COOH + H_2O = HONHCH_2CO_2H + HNO_2$. Durch d[illegible] oxydierende Wirkung der HNO_2 auf die Amidoxyls. entstehen dann die mannig[illegible] fachen Nebenprodd. Vf. konnte durch Umkehrung dieser Gleichung, durch Ein[illegible] wirkung von HNO_2 auf Amidoxylss. zu Isonitramins. zurückgelangen, wodurch d[illegible] bezüglich der N-haltigen Gruppe gleichartige Konstitution für Isonitramine u. d[illegible] aus Hydroxylaminen u. N_2O_3 resultierenden Verbb. erwiesen ist. Durch die Form[illegible] R.N—NOH wird allein Bildungsweise und Rkk. besagter Körper erklärt.

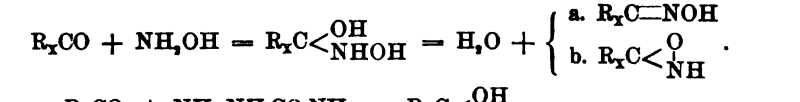
Es werden folgende Verbb. beschrieben: *Amidoxylessigs.*, $HONHCH_2CO_2H$ glänzende, rhombische Tafeln, F. 135°, wl. in W., ll. in Alkalien u. SS., h. A., redu[illegible] ziehrt FEHLING's Lsg. momentan zum Unterschied von der isomeren Hydroxylamin[illegible] essigs. [A. WERNER u. E. SOMMERFELD. **95**. I. 372). — *Amidoxylvalerians.*, $C_5H_{11}NO_3$, identisch mit der von MILLER u. PLÖCHEL aus Normalbutyroxim erhalten[illegible] —*Amidoxylphenylpropions.*, $C_9H_{11}NO_3$, Prismen, F. 157—158°. Neben dieser entsteh[illegible] bei Spaltung der Isonitraminphenylpropions eine andere Verb. C_8H_8NO, farblo[illegible]

Nädelchen, beim Erhitzen verpuffend, von der Amidoxyls. durch Unlöslichkeit in A. u. fehlende Reduktion von FEHLING's Lsg. unterschieden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2297—2302. 16/9. [14/8]. I. Univ.-Lab. Berlin.) SCHMITZ-DUMONT.

G. Gurgenjanz und **St. v. Kostanecki**, *Über ein neues Reduktionsprodukt des Xanthons.* Xanthon in Eg. gel., durch Zn-Staub reduziert, gab einen als *Dixanthylen* bezeichneten Körper von nebenstehender Konstitution, entstanden durch Verkettung von 2 Mol. Xanthon unter Verlust des Keton-O; $C_{26}H_{16}O_2$, dicke, etwas gelbstichige Nadeln, F. 315°, in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe ohne Fluoreszenz gel., nur l. in h. Bzl. und CS_2, wird durch Kochen mit verd. HNO_3 in Xanthon zurückverwandelt; in CS_2 gel., absorbiert es Br, unter Bildung eines ziegelroten Nd. Ebenso glatt wurde aus 4,5-Dimethylxanthon gewonnen *4,5,4',5'-Tetramethyldixanthylen*, $C_{30}H_{24}O_2$, schwach gelbe Säulen, schmelzen noch nicht bei 360°, sublimiert in gelben Nadeln — ferner aus 2,7-Dimethylxanthon das *2,7,2',7'-Tetramethylxanthylen*, $C_{30}H_{24}O_2$, prachtvolle, fast weiße Nadeln, sublimieren, F. 275 bis 277°, l. in h. Xylol mit grünblauer Fluoreszenz. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2310 bis 2311. 16/9. [31/7.] Univ.-Lab. Bern.) SCHMITZ-DUMONT.



O. Wallach, *Über Isomerien innerhalb der Terpenreihe.* Die früher (S. 114 u. folgende) mitgeteilte auffallende Beobachtung, daß Hydrocarvon und Thujon in die zwei Verbb. Carvenon und Isothujon übergeführt werden können, die einander sehr ähnlich sind und das chemische Verhalten von Ketonen zeigen, daß dagegen die Molekularrefraktion bei derselben auf einen ungesättigten A. deutete, daß ferner die durch Oxydation der Hydrierungsprodd. dieser Verbb. erhaltenen isomeren Menthone $C_{10}H_{18}O$ wieder normale Molekularrefraktion zeigten, ist durch erneute Unterss. bestätigt worden. Zur Reindarstellung wurden diesmal die Semicarbazidverbb. benutzt und dabei die Beobachtung gemacht, daß die Semicarbazone ebenso wie schon oft gefunden die Oxime vielfach in isomeren Formen entstehen. Die Isomerie kann physikalischer und chemischer Natur sein. Chemisch isomere Verbb. könnten sich nach folgenden Gleichungen bilden:



Dagegen spricht der Umstand, daß die isomeren Semicarbazone sich nur in bestimmten Fällen zu bilden scheinen, für physikalische Isomerie. Benzaldehyd scheint nur eine Verb., F. 214°, zu bilden, Citral liefert dagegen nach Verss. von **Haschold** zwei Semicarbazone, F. 150° und F. 160°. Vff. beschreibt nun seine Versuche genauer, die höher schm. Modifikation ist im folgenden als α-Verb., die niedriger schm. Modifikation als β-Verb. bezeichnet.

Isothujon. Früher wurde für die das Semicarbazon F. 184—192° angegeben. Daraus zwei Verbb. isoliert, α-Verb.: F. 208—209°, β-Verb.: F. 184—185°. Beide Verbb. getrennt mit H_2SO_4 zerlegt, geben Isothujon, K. 231—232°, aus beiden Oxim, F. 119°, erhalten. — *Thujamenthon.* Aus dem Semicarbazon wurde ein niedriger schm. Prod. isoliert. Das höher, bei 179° schm. Semicarbazon ist verhältnismäßig beständig, das regenerierte Thujamenthon zeigte K. 208—209°, D. 0,891, $n_D = 1{,}447\,08$

bei 20°. M = 46,19. Thujamenthon ist gegen $KMnO_4$ beständig, optisch-inaktiv. — Oxim vom F. 95—96° geht bei Einw. von PCl_5 in ein neues Oxim, Nadeln, leichter l. in W., F. 113—114°, über, beim Stehen mit W. findet Verwandlung in das andere Oxim, F. 95°, statt. — *Carvotanaceton.* Das nach SEMMLER erhaltene Carvotanaceton, K. 228—229°, D_{21}. 0,932, n_D = 1,479 26, M = 46,27, bildet ein Semicarbazon, F. 177—178°, ist vom Isothujon vollkommen verschieden. Das durch Oxydation des aus dem Tanaceton erhaltenen Alkohols $C_{10}H_{20}O$ entstehende Keton zeigt das Verhalten des Tetrahydrocarvons. Carvotanaceton geht also durch Reduktion in Tetrahydrocarveol über. Die Einw. höherer Temperatur ist also ganz anders, als die von verd. SS. — *Dihydrocarvon*; Semicarbazon, F. 189—191°, aus welchem eine höher schm. Verb. isoliert wurde. — *Carvenon.* α-Modifikation des Semicarbazons, F. 200 bis 201°, β-Semicarbazon, F. 153—154°. Das aus beiden Verbb. regenerierte Carvenon hatte vollkommen gleiche Eigenschaften. — *Tetrahydrocarvon* (Dihydrocarvenon). Das aus dem Carvenon durch Reduktion u. Oxydation erhaltene Menthon, $C_{10}H_{18}O$, bildete zwei Semicarbazone, F. 173—174° und F. 135—140° (?).

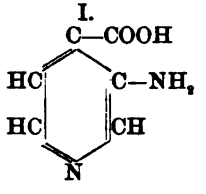
Vf. giebt eine tabellarische Übersicht der erhaltenen sechs Campher und deren Hydrierungsprodd. und zieht aus den Thatsachen folgende Folgerungen: *Thujon* ist ein gesättigtes Keton, $C_{10}H_{16}O$, Dihydrocarvon ein ungesättigtes, mit einer Äthylenbindung. Bei Isothujon u. Carvenon werden die früheren Angaben bestätigt. Dem chemischen Verhalten entsprechen nicht die physikalischen Eigenschaften. Diese deuten auf einen A. mit zwei Äthylenbindungen. — Ebenso anormal wie Carvenon und Isothujon verhält sich das Pulegon. Das aus dem normalen, wie aus dem von PLEISSNER dargestellten anormalen Oxim, $C_{10}H_{16}NOH.H_2O$, regenerierte Keton hatte identische Eigenschaften. M = 46,5 kommt dem für Carvenon und Isothujon ermittelten Werte nahe. — Das *Thujon* ist ein ungesättigtes Keton. Für die aus Disulfitverb. und Semicarbazon isolierte Verb. wurden identische Eigenschaften festgestellt. Die für die Molekularrefraktion berechneten Werte sind erheblich höher, als die für ein gesättigtes Keton. — Dihydrocarvon und Carvenon können sich nicht nur dadurch unterscheiden, daſs ihre doppelten Bindungen an korrespondierenden Stellen desselben Kohlenstoffringes sich befinden. Die Beziehungen, welche BAEYER annimmt (S. 401) können nicht stattfinden, eher würde die frühere Formel des Vfs. (**93**. II. 1056) richtiger sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1955—67. 16/9. [29/7.] Göttingen. Univ.-Lab.) HESSE.

Siegfried Blumenfeld, *Über Cinchomeronsäurederivate.* Die Unterss. von H. MEYER (**94**. I. 1054) und F. POLLAK (**95**. I. 845) über die Pyridinmonocarbonsäuren wurden vom Vf. auf die *Cinchomeronsäure* übetragen. — *Cinchomeronsäurediäthylester*, $C_5H_3N.(COOC_2H_5)_2$. Derselbe wurde durch Einleiten von HCl in die alkohol. Lsg. des Cinchomeronsäuremonoäthylesters, Ausschütteln mit Bzl. und Destillation des Auszugs im Vakuum, K_{26}. 181—182°, in 82% der theoretischen Ausbeute erhalten, farblose Fl., K_{21}. 172,1°, ll. in A., Bzl., Ä., Lg. und Xylol. — Chlorhydrat, sirupöse M. — Chloroplatinat, $2[C_5H_3N(COOC_2H_5)_2 + HCl].PtCl_4$, gelbe Krystallnadeln, F. 142—144°. — Jodäthyl- und Chloräthyladditionsprodd. krystallisieren nicht. Pt-Doppelsalz des letzteren, $2[C_{13}H_{16}NO_4Cl].PtCl_4$, gelbe Nadeln, F. 184—185°, ll. in verd. HCl und W. — *Cinchomeronsäureäthylbetaïn* (I.) entsteht durch Verseifen des Jodäthyladditionsprod. des Cinchomeronsäurediäthylesters mit frisch gefälltem Silberoxyd, kleine, farblose Tafeln, F. 198°. Die Formel I. wird dadurch bewiesen, daſs nach ZEISEL'scher Methode C_2H_5J nicht abgespalten wurde. Die Verb. ist eine einbasische S. — Ag-Salz, farblose Nadeln, F. 170° (Zers.). — Chlorhydrat, tafelförmige Krystalle, F. 214—216°. Die Verb. verhält sich der Apophyllens. analog.

Cinchomeronamid, $C_7H_7N_3O_2$, entsteht bei wiederholter Einw. von alkohol. NH_3 auf den Diäthylester, aus A. umkrystallisiert in Krystallkörnern erhalten, F. 163 bis

165°, F. der wieder erstarrten M. 225°, sll. in W., unl. in Ä.-Bzl. Beim Erhitzen findet Abspaltung von NH_3 statt unter Bildung von Cinchomeronimid, F. 225° (Strache). — Nach Meyer und Pollak (l. c.) entstehen bei der nach Hofmann vorgenommenen Rk. von Kaliumhypobromit auf Picolin-, resp. Nicotinsäureamid die entsprechenden Pyridine. Die vom Vf. angestellten analogen Verss. ergaben, daſs aus dem Cinchomeronsäureamid neben *Amidopyridincarbonsäure* ein *Cinchomeronazid* genannter Körper entsteht, welcher vom Cinchomeronamid durch einen Mindergehalt von 2H sich unterscheidet. — *Einwirkung von Kaliumhypobromit.* Werden 5 g Cinchomeronsäureamid allmählich mit 10 g Br und 12 g 80%igem KOH übergossen, so findet Lsg. unter N-Entwicklung statt. Die erkaltete Lsg. scheidet eine krystallisierte Substanz aus, das Cinchomeronazid (vgl. unten). Beim Versetzen des alk. Filtrats mit HCl findet weitere Ausscheidung desselben Prod. statt. Dem Verdampfungsrückstand des letzteren Filtrates wird durch Extraktion mit sd. A. das Chlorhydrat der *β-Amido-β-pyridincarbonsäure* (II.) entzogen. Die freie S. wird

I.

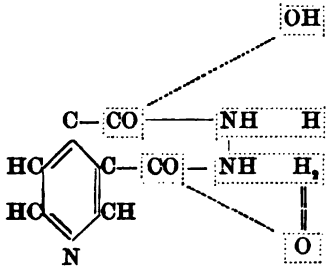


durch vorsichtiges Neutralisieren mit Silberoxyd erhalten, durch Umkrystallisieren aus sd. W. in farblosen Prismen, F. 280°, gewonnen. — Chlorhydrat, schöne, monokline Krystalle, a : b : c = 0,6859 : 1 : 0,8366, F. 238—240°. — Nitrat, $C_6H_6N_2O_2 + HNO_3$, aus dem Chlorhydrat mit $AgNO_3$ erhalten, Nadeln, F. 182—184°. — Chloroplatinat, groſse, trikline Säulen, a : b : c = 1,8372 : 1 : 1,1258. — Aus der *β*-Amido-*γ*-pyridincarbons. wird durch Abspaltung von CO_2 leicht *β*-Amidopyridin gewonnen.

Cinchomeronazid, $C_7H_5N_5O_2$, ist in den meisten Lösungsmitteln unl., wird nur von HCl und NH_3 aufgenommen, aus dem gereinigten Chlorhydrat gewonnen, bei 380° noch nicht schm. Dasselbe bildet sich aus dem Cinchomeronamid nach der Gleichung:

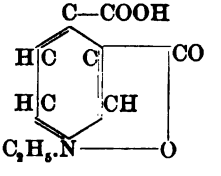
$$C_6H_3N\begin{cases}CONH_2\\CONH_2\end{cases} + KOBr = KBr + H_2O + C_5H_3\begin{cases}CONH\\|\\CONH\end{cases}$$

Chlorhydrat, glänzende Krystallplättchen, bei 300° noch nicht schm. — Chloroplatinat, $2(C_5H_3N\cdot\begin{cases}CONH\\|\\CONH\end{cases}\cdot HCl]\cdot PtCl_4$, gelbrote Nadeln, bei hoher Temperatur zers. — Goldverb., gelbe Nadeln, F. 240—243°. Cinchomeronazid läſst sich nicht acetylieren. Das Cinchomeronazid zerfällt mit Salzs. in *β*-Amido-*γ*-pyridincarbons. Daneben bildet sich in geringer Menge *γ*-Amido-*β*-pyridincarbons. u. Cinchomerons. Die Bildung der ersten Verb. erfolgt nach der Gleichung:



$= CO_2 + NH_3 +$

II.

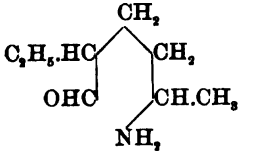


Das in *β*-Stellung befindliche NH bildet durch Aufnahme von H_2 Ammoniak, der CO-Rest (in *β*-Stellung) tritt mit den O als CO_2 aus, während gleichzeitig durch Einw. von dem 2. Mol. H_2O die COOH-Gruppe in *γ*-Stellung wiederhergestellt

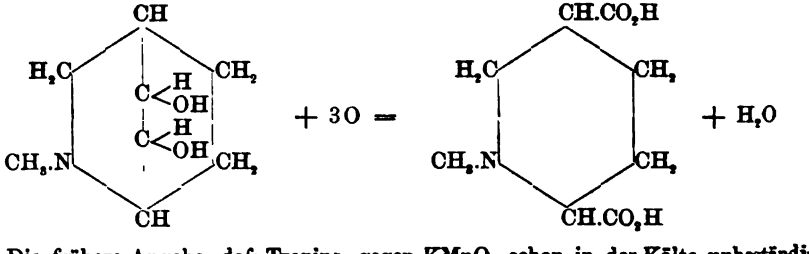
wird, und der Amidrest sich im Augenblicke der Abspaltung von CO_2 an die γ-Stellung anlagert. Durch den gleichen Vorzug in umgekehrter Reihenfolge bildet sich dann *γ-Amido-β-pyridincarbonsäure*. Die als Spaltungsprod. auftretende Cinchomerons. entsteht durch Abspaltung von Hydrazin, welches in N, H u. NH_3 zerfällt. Durch diese Zersetzungen wird die Gleichartigkeit der Konstitution des Cinchomeronazids mit der des Phtal- und Maleïnhydrazids bewiesen. (Monatshefte für Chemie **16**. 693—720. 20/8. [4/7.*] Wien. Univ.-Lab.) HESSE.

L. Levy u. **R. Wolffenstein**, *Über stereoisomere Copellidine*. Aus dem Rückstand der Copellidindarstellung nach DÜRKOPF wurde eine als *Isocopellidin* bezeichnete Base $C_8H_{17}N$ gewonnen, K. 160—165°, welche ein im Gegensatz zum Copellidin sirupöses, in Aceton swl. Chlorhydrat und ein bedeutend leichter l. Bromhydrat giebt. Das Goldsalz, $C_8H_{17}N.HCl.AuCl_3$, fällt ölig aus, erstarrt bald. Zur schärferen Charakterisierung der beiden Isomeren wurden dieselben durch Weins. in die optisch-aktiven Modifikationen übergeführt. Aus dem Bitartrat des Copellidins, F. 58,5°, wurde die coniinartig riechende Base, K. 162,2—162,5°, D. 0,8381, $[\alpha]_D$ = +36,50°, u. die andere, K. 162—164°, D. 0,8386, $[\alpha]_D$ = —7,91°, dargestellt. Das Bitartrat des Isocopellidins, F. 61°, gab die Basen K. 161,8—162°, D. 0,8445, $[\alpha]_D$ = —25,93°, nach Coniin riechend, und K. 162—164°, D. 0,8464, $[\alpha]_D$ = —4,20°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2270—73, 16/9. [15/8.] Organ. Lab. Techn. Hochsch. Berlin.) SCHMITZ-DUMONT.

L. Levy, *Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Copellidin*. Analog den hexahydrierten Pyridinbasen (**92**. II. 791; **94**. I. 278; **95**. II. 307) wird durch H_2O_2 aus Copellidin unter Sprengung des Ringes ein Amidoaldehyd gebildet, das *α-Methyl-δ-äthyl-5-aminopentanol*, $C_8H_{17}NO$, von nebenstehender Konstitution; ein sirupöses Öl, K_{10}. 111—113°, D_{21}. 0,9367, wirkt stark reduzierend, giebt die Isonitrilreaktion; Chlorhydrat, F. 128°; mit Zn u. HCl läfst es sich quantitativ in Copellidin zurückverwandeln; mit 40%iger $NaHSO_3$-Lsg. geht das Chlorhydrat über in *Copellidinsulfosäure*, $C_8H_{17}NSO_3$, F. 139°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2273—74. 16/9. [15/8.] Organ. Lab. d. Techn. Hochsch. Berlin.) SCHMITZ-DUMONT.



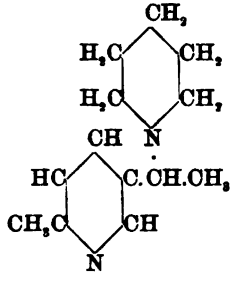
R. Willstätter, *Über eine neue Bildungsweise der Tropinsäure*. Durch Oxydation des aus Tropidin durch Oxydation mit $KMnO_4$ nach dem Verf. von EINHORN und L. FISCHER (**93**. II. 754) erhaltenen Dihydroxytropidins, F. 105°, mit CrO_3 und verd. H_2SO_4 gewann Vf. die Tropins. Da das Dihydroxytropidin, $C_8H_{15}NO_2$, an benachbarten Kohlenstoffatomen je ein Hydroxyl enthält, so ist durch diese Bildungsweise der Tropins. zu Gunsten der Auffassung MERLING's entschieden, wie folgende Formeln zeigen:



Die frühere Angabe, dafs Tropins. gegen $KMnO_4$ schon in der Kälte unbeständig, ist dahin zu ergänzen, dafs die S. in W. oder Na_2CO_3-Lsg. gegen $KMnO_4$ völlig un-

beständig ist, in verd. H_2SO_4 hingegen erst nach einiger Zeit angegriffen wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2277—80. 16/9. [12/8.] Lab. der Akademie d. Wissenschaften. München.) SCHMITZ-DUMONT.

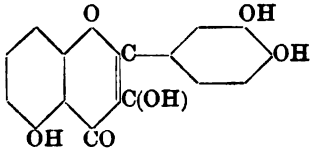
P. Knudsen und **R. Wolffenstein**, *Über Collidinpiperidin.* Bromcollidin und Piperidin, in Alkohol gelöst, reagieren unter Austritt von H und Bildung einer neuen typischen Synthese, wobei das N des Piperidins zur Verknüpfung mit einer zweiten Pyridinbase dient; es entsteht *Collidinpiperidin*, $C_{13}H_{20}N_2$ (siehe nebenstehende Formel), K_{750}. 279—282°; Chlorhydrat, $C_{13}H_{20}N_2.2HCl$, sublimiert; Pt-Doppelsalz beim Erhitzen zers.



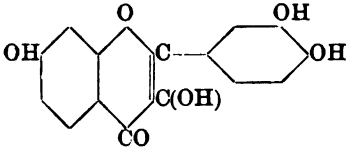
Aus Bromcollidin und Coniin wurde analog *Collidinconiin* erhalten, giebt das in W. swl. $C_{16}H_{26}N_2.2HClPtCl_4$, kleine, rote Prismen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2275—76. 16/9. [15/8.] Organ. Lab. der Techn. Hochsch. Berlin.) SCHMITZ-DUMONT.

St. v. Kostanecki und **J. Tambor**, *Über die Konstitution des Fisetins.* Für das Fisetin als ein Quercetin, in welchem statt des Phloroglucinkernes ein Resorcinkern vorhanden ist (vgl. **94**. I. 158), sind die Formeln I. und II. möglich.

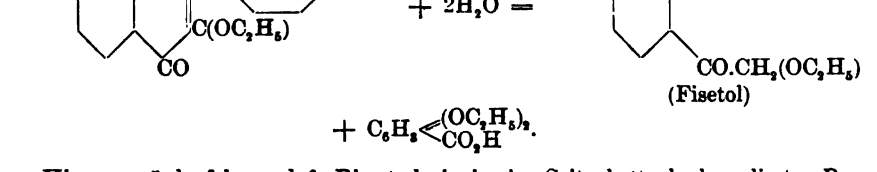
I.



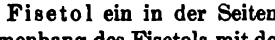
II.



Da Fisetin beim Alkylieren sich vollständig alkyliert zu Tetramethylfisetin, das in Orthostellung zum Carbonyl befindliche Hydroxyl unter gewöhnlichen Bedingungen nicht alkylierbar ist, so kommt nur die Formel II. in Betracht. Tetraäthylfisetin zerfällt nach HERZIG beim Kochen mit alkoh. KOH in Diäthylprotokatechus. und Diäthylfisetol, was nach Formel II. sich folgendermafsen vollzieht:



(Fisetol)



Hieraus würde folgen, dafs Fisetol ein in der Seitenkette hydroxyliertes Resacetophenon ist. Den Zusammenhang des Fisetols mit dem Resacetophenon konnten die Vff. experimentell nachweisen dadurch, dafs sie Monoäthylresacetophenon darstellten und durch Oxydation dieser Verbb. zu derselben Monoäthylresorcylsäure gelangten, welche HERZIG durch Oxydation des Diäthylfisetols erhielt; somit ist für das Fisetol Formel II. endgültig erwiesen.

Bei Äthylierung des Resacetophenons wurde Mono- und Diäthylester erhalten. *Resacetophenondiäthyläther*, $C_6H_2(OC_2H_5)_2(COCH_3)$, quadratische Prismen, F. 74 bis

75°, bleibt beim Behandeln des Estergemisches mit verdünnter NaOH-Lauge u... löst zurück. — *Resacetophenonmonoäthyläther*, $C_6H_2(OC_2H_5)^1(OH)^3(COCH_3)^4$, ... Blättchen, F. 49°.

In einer Anmerkung wird angegeben, daſs Benzoresorcin abweichend vom ... halten des Resacetophenons und ähnlich wie die aromatischen Ketone des Phl... glucins (Cotoin und Phloretin) beim Methylieren nicht Mono- und Dimethyl... sondern folgende Verbb. giebt: *Benzomethylresorcin*, $C_6H_3CO.C_6H_3(CH_3)OH)_2$, ... Prismen aus A., glänzende, schwach gelbe Blättchen aus h. W., F. 176°, l. in Al... giebt eine Diacetylverb., weiſse, seidenglänzende Blättchen, F. 120°, u. eine Dibenz... verb., kurze, weiſse Nadeln, F. 149°. — *Benzomethylresorcinmonomethyläther*, C_6H_3... $C_6H_2(CH_3)(OCH_3)OH$, büschelförmige Nadeln, in rhombische Täfelchen bei Berü... zerfallend, F. 125°, unl. in Alkali. Acetylverb. weiſse Nadeln, F. 86°. (Ber. D... chem. Ges. **28**. 2302—9. 16/9. [31/7.] Univ.-Lab. Bern.) SCHMITZ-DUMONT.

Ignazio Campolo, *Untersuchungen über Bergamottöl und dessen Verfälsch...* In guten Bergamottölen aus verschiedenen Gegenden der Provinz Reggio-Calab... welche Vf. selbst dargestellt hat, bestimmt Vf. mit Hilfe der Verseifungszahlen ... Gehalt an Linalylacetat und findet davon 38,43—42,04%, während SCHIMMEL u. C... 34—43% finden. Vf. hat seine Öle nur aus gesunden reifen Früchten darge... SCHIMMEL u. Co. haben mit aus dem Handel bezogenen Ölen gearbeitet. Auch ... die Verseifungszahlen für die fixen Ä. abgezogen werden, schwanken die Prozentz... des Vf. für Linalylacetat noch um 2,3%, die von SCHIMMEL u. Co um 9%. ... Verseifungszahlen von Terpentinöl, das zur Verfälschung von Bergamottöl verwe... wird, sind niedrig; berechnet man sie auf Linalylacetat, so ergeben sie immer ... weniger als 2%. Man könnte hoffen, so durch die Bestimmung der Verseifungs... einer Verfälschung durch Terpentinöl auf die Spur zu kommen, eine Berech... lehrt indessen, daſs man bei Annahme der von Vf. beobachteten Differenzen ei... guten Bergamottöl 10%, bei Annahme der von SCHIMMEL u. Co. beobachte... Differenz einem solchen Öl 24% Terpentinöl zusetzen kann, ohne daſs eine ... fälschung nachweisbar ist. Vf. empfiehlt daher, das Bergamottöl nur nach sei... Verseifungszahl, bezw. seinem Gehalt an Linalylacetat zu bezahlen, um so der ... fälschung vorzubeugen. Da fette Öle eine hohe Verseifungszahl haben, kann d... Ggw. durch diese Zahl nicht erkannt werden. Vf. findet bestätigt, daſs, wie SCHIM... u. Co. angeben, das Gewicht des Verdampfungsrückstandes in echten Ölen 6% ... übersteigt. Bei absichtlich mit Olivenöl verfälschtem Bergamottöl ist die Gewic... vermehrung des Verdampfungsrückstandes fast gleich der Menge des zugesetz... Olivenöls. Um **geringe** Mengen fetter Öle zu entdecken, empfiehlt Vf., die ... seifungszahl des Verdampfungsrückstandes zu bestimmen. Kolophonium als ... fälschungsmittel kann an seiner hohen Acidität bei Titration mit **kalter** alkoh. KO... erkannt werden. (Staz. sperim. agric. ital. **28**. 433—48. 3/8. [16/7.] Portici. ... Höhere Agrikulturschule.) FROMM.

Physiologische Chemie.

E. Overton, *Über die osmotischen Eigenschaften der lebenden Pflanzen- ... Tierzelle.* Vf. hat gefunden, daſs eine groſse Zahl von Verbb. den lebenden Plasm... körper mit der gleichen Schnelligkeit durchsetzen wie W., so daſs es in Lsgg. dies... Stoffe überhaupt nicht zu einer Plasmolyse kommen kann. Unter den Fettwa... gehören hierher zunächst alle Alkohole der Grenzreihe, soweit dieselben in W. l. sin... ferner Allylalkohol, Äthyläther, Äthylurethane und andere Urethane, niedrige Alde... hyde, Paraldehyd, Chloralhydrat, Sulfonal, Aceton, Methylal, Furfurol u. a. Ve...

den aromatischen Verbb. erwähnt Vf. u. a. Anilin, Phenol, Resorcin, Orcin, Phloroglucin und Antipyrin. Weniger leicht, aber in noch leicht nachweisbarer Menge diosmieren z. B. Glykol, Acetamid, Glycerin, Harnstoff und Erythrit. Unter den leicht diosmierenden Verbb. finden sich namentlich solche, welche bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind. Es konnte keine einzige flüssige, in W. genügend l. Verb. gefunden werden, die nicht den lebenden Plasmakörper leicht zu diosmieren vermöchte. Glycerin erwies sich als am langsamsten diosmierend. Auch feste Verbb. dringen in das Plasma ein. Vf. hält es nach seinen Beobachtungen für wahrscheinlich, daſs mit der Anwesenheit, bezw. Anhäufung von aktiven Atomgruppen im Molekül die Fähigkeit einer Verb., durch die Plasmahaut einzudringen, abnimmt.

Diese zunächst für Pflanzenzellen nachgewiesenen Permeabilitätsverhältnisse gelten nun auch in ganz gleicher Weise für die verschiedenartigsten tierischen Zellen, es handelt sich dabei jedenfalls um eine allen Protoplasten gemeinsame Erscheinung. — Unter den schnell in die lebende Zelle eindringenden Verbb. befinden sich eine gröſsere Anzahl der wirksamsten Arzneipräparate, z. B. sämtliche Anästhetika, mehrere Narkotika und Hypnotika, sowie verschiedene Antipyretika. (Vierteljahrsschr. d. naturf. Ges. in Zürich 1895; Chem.-Ztg. **19**. Rep. 258.) MEYER.

O. Löw, *Über das Mineralstoffbedürfnis von Pflanzenzellen.* Auf Grund theoretischer Überlegungen war Vf. zu der Annahme gelangt, daſs metaphosphorsaure Salze einen geeigneteren Nährstoff darstellen sollten, als orthophosphorsaure, eine Annahme, welche durch verschiedene Verss. mit Bakterien u. Schimmelpilzen widerlegt wurde. Aus anderen Verss. folgert Vf. eine Begünstigung der Chlorophyllkörperbildung durch Calcium, welches andererseits hindernd oder verzögernd auf die Kopulation einwirkt. Die widersprechenden Resultate, welche verschiedene Autoren mit Rubidium- und Cäsiumsalzen erhalten haben, möchte Vf. mit der durch nichts bewiesenen Annahme erklären, „daſs die Rubidium- und Cäsiumsalze des Handels öfter noch Salze eines Elementes enthalten, das dem Kalium näher steht, als dem Rubidium, aber dem Kalium in physiologischer Hinsicht weit überlegen ist.“ (Bot. Centr.-Bl. **1895**. 161; Chem.-Ztg. **19**. Rep. 258.) MEYER.

Eugen Jungmann, *Studien über Mehl u. Brot.* IX. *Einfluſs der menschlichen Verdauungssäfte auf altbackenes und frisches Brot* (**93**. I. 1020; **94**. I. 89. 518. 785; II. 894. 895; **95**. II. 543.) Vf. stellte fest, daſs bei gleich langem Kauen ziemlich gleiche Speichelmengen von frischem wie altbackenem Brote aufgenommen werden, und zwar findet vormittags eine stärkere Speichelsekretion statt, als nachmittags. Auch mit Salzs. imprägnieren sich beide Brotsorten in gekautem Zustande in gleicher Menge; dasselbe gilt von Pepsinsalzs. Weitere Versuche erstreckten sich nach der gleichen Richtung auf geknetetes und zerbröckeltes Brot, auf die Speichelaufnahme von altbackenem u. frischem, von einer zahnlosen Person gekautem Brote.

Es war nicht gelungen, in dem untersuchten Verhalten des Brotes im frischen und alten Zustande zu den Verdauungssäften: Speichel, HCl und Pepsin, einen sehr auffallenden Unterschied zu finden, obwohl viele Menschen ganz verschieden gegen beide Brotarten reagieren. Die Erklärung dafür wird in einem rein mechanischen Moment gesucht, nämlich demjenigen, daſs frisches Brot nach kurzem Kauen geschluckt werden kann; es bildet dann feste Klumpen, die, wenn sie auch ziemlich rasch HCl aufnehmen und vielleicht in der gleichen Zeit ähnlich viel Pepton bilden, wie altbackenes Brot, dennoch bis zur Lösung mechanisch die Magenwände reizen. Menschen mit empfindlichem Magen leiden alsdann darunter. (Arch. Hyg. **24**. 109 bis 123. Hyg. Inst. Würzburg.) PROSKAUER.

Valerio Lusini, *Über die biologische Wirkung der Ureïde mit Beziehung auf ihre chemische Konstitution. I. Alloxan, Alloxantin und Parabansäure.* (Forts. v. S. 311.) Dem Blut gegenüber, sowohl demjenigen, welches dem Tierkörper entzogen

ist, als auch dem vergifteter Tiere gegenüber zeigt das *Alloxantin* stark reduzierende Wirkungen, welche weder *Alloxan*, noch *Parabansäure* besitzen. Auf das Nervenmuskelsystem zeigt das *Alloxantin* nur geringe Einw. In den Magen gebracht, geht das Alloxantin in sehr geringen Spuren als solches in den Harn über und wird gleichfalls zu geringen Teilen in *Dialursäure* verwandelt. In merklicheren Mengen findet sich das Alloxantin als *Parabansäure* im Harn wieder und auch zum Teil als *Murexid*. — *Parabansäure* oder *Oxalylharnstoff* wirkt auf Frösche unter Herabsetzung der Hautsekretion, Midriasis, Vermehrung der Reflexe, Tetanus und dann, später allgemeinem Torpor und Reflexverminderung. Beim Tod ist das Herz in Diastole. Die toxische Dosis ist 0,007 g für 10 g des Tiergewichts. (Forts. folgt.) (Annali Chim. Farm. **22**. 341—51. August. Siena. Lab. f. exp. Pharmakol. d. Univ. [Prof. C. RAIMONDI].) FROMM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

R. Sendtner, *Das Grundwasser in den einzelnen Stadtteilen Münchens.* Vf. giebt in der als Buch erschienenen Veröffentlichung eine eingehende Darstellung der geologischen Gestaltung des Bodens von München u. namentlich der wasserundurchlässigen Schicht, des sog. Flinzes. Aus dieser letzteren erklärt sich die verschiedenartige Richtung des Grundwasserstromes auf den beiden Ufern der Isar. Während dasselbe im westlich der Isar gelegenen Stadtteile von Süden nach Norden, also fast parallel dem Flusse verläuft und ganz allmählich nordwärts dem Isarrinnsal sich nähert, ist in dem östlich der Isar gelegenen Stadtteile der Grundwasserstrom rechtwinkelig zur Isar gerichtet. Im Stadtteile westlich der Isar bildet der Flinz des Flußbettes nicht den tiefsten Teil der wasserundurchlässigen Schicht, sondern er senkt sich noch eine Strecke weit gegen die Stadt zu und steigt dann erst an. Infolgedessen findet hier ein Einströmen des Isarwassers in den Untergrund der Stadt und eine Mischung des eigentlichen Grundwassers mit Isarwasser statt.

Das Grundwasser oberhalb Münchens, zu beiden Seiten der Isar, zeichnet sich durch einen hohen Grad von Reinheit aus. Sobald es aber in das eigentliche Stadtgebiet eintritt, verliert es mehr und mehr an Reinheit, u. die chemisch nachweisbare Verunreinigung nimmt um so mehr zu, je weiter es nach Norden gelangt, da es unter immer dichter bebautem Gelände hinfließt. Entsprechend der dichteren Bevölkerung des Stadtteiles links der Isar ist hier auch die Verunreinigung des Grundwassers eine stärkere, als rechts des Flusses, und hält diese hier im Nordwesten und Norden der Stadt auf weite unbebaute Strecken hin noch an. Links der Isar tritt die Brunnenverunreinigung schon in den höchstgelegenen Teilen sehr deutlich zu Tage, geringer dagegen in den tiefstgelegenen Teilen, weil hier die oben erwähnte Mischung mit dem für gewöhnlich sehr reinen Isarwasser erfolgt.

Die Frage, wann unter den gegebenen Verhältnissen das W. eines Brunnens beanstandet, d. h. als zum Genusse unbrauchbar zu erklären war, beantwortet Vf. leider wieder schematisch, indem er unter Berücksichtigung der verschieden hierfür maßgebenden Umstände als äußerste Grenze der Zulässigkeit eine Rückstandsmenge von 500 mg, einen Chlorgehalt von 40 mg, einen Salpetersäuregehalt von 60 mg u. einen Sauerstoffverbrauch (Oxydierbarkeit) von 3 mg pro Liter aufstellt. Nur in seltenen Fällen enthielt das Münchener Grundw. NH_3 u. N_2O_3. Letzterer Befund wird vom Vf. dadurch erklärt, daß eine Anzahl der Proben einige Tage stehen blieb, ehe sie zur Unters. gelangten, und daß in der Zwischenzeit die Umwandlung von NH_3 und N_2O_3 in N_2O_5 sich vollzog. Demgemäß stellt Vf. auch den Satz auf, daß bei der Unbeständigkeit von NH_3 und N_2O_3 im Brunnenwasser eine Prüfung auf sie nur

dann einen Wert beanspruchen kann, wenn das W. unmittelbar nach der Entnahme darauf untersucht wird (vergl. auch PROSKAUER, **89**. I. 705). Bei Besprechung der Frage, ob an Nutzwasser geringere Ansprüche in bezug auf Reinheit gemacht werden dürfen, stellt Vf. sich auf den einzig richtigen Standpunkt, daſs an beide ganz der gleiche Maſsstab für die Beurteilung anzulegen sei.

Die Schluſsfolgerungen, die aus den Unterss. auf die Abhängigkeit von Typhus u. Cholera vom Trinkwasser gezogen werden, gipfeln darin, daſs sich die Entstehung beider Krankheiten durch das Trinkw. in München in keiner Weise nachweisen lasse. (Dies scheint auch erklärlich bei dem Standpunkte, auf welchen Vf. sich bei der Beurteilung des Grundw. stellt, wobei auf die Konstruktion der Brunnen u. der gefährlichsten Art der Infektion ihres Inhaltes, nämlich von oben her, gar keine Rücksicht genommen wird.) Vf. wendet sich dann zu der „Selbstreinigung" des Münchener Bodens. Das Aufhören des epidemischen Auftretens des Typhus in München seit 1881 wird gewöhnlich auf die Abnahme der Bodenverunreinigung infolge Durchführung der Kanalisation u. anderer hygienischer Maſsnahmen, die das Versickern von verunreinigten Flüssigkeiten verhüten, zurückgeführt. Auffallenderweise hat sich aber bei den Grundwasserunterss. herausgestellt, daſs eine wesentliche Reinigung des städtischen Untergrundes sich bis jetzt noch nicht vollzogen hat. Daraus folgt, daſs mit der Kanalisation einer Stadt von der Ausdehnung Münchens nicht sobald eine merkliche Reinigung des Bodens zusammentrifft, sondern daſs diese letztere immer eine längere Reihe von Jahren beansprucht, auch wenn die Bodenverunreinigung plötzlich aufhört. Mit der Kanalisierung müssen noch andere Momente zur Sanierung Münchens beigetragen haben, als solche werden in erster Linie die Beseitigung aller undichten Abortgruben u. die Errichtung des Schlachthauses, wo unzählige, immer wieder erneute örtliche Bodenverunreinigungen beseitigt wurden, bezeichnet. Wäre dies alles nicht geschehen, dann wäre die Verunreinigung des Bodens von München nicht auf dem Stande wie vor 30 Jahren geblieben, sondern entsprechend der Vermehrung der Wohnstätten und Bevölkerung eine gröſsere geworden; man hätte es dann nicht mit zum groſsen Teile schon abgelaufenen Zersetzungsvorgängen, sondern mit stets sich erneuernden zu thun. Als weitere wichtige Wirkungen der Kanalisation werden die Tieferlegung des Grundwassers und die Regelung der Feuchtigkeitsverhältnisse des Bodens, sowie die dadurch bedingte Trockenlegung der über dem Grundw. liegenden Bodenschichten angeführt. — Den hygienischen Hauptvorteil schlieſslich einer Versorgung mit gutem Trinkwasser sieht Vf. darin, daſs reines W. das Wohlbefinden der Menschen wesentlich fördert, dagegen hält er den Zusammenhang zwischen verunreinigtem Grundwasser, ja überhaupt zwischen Wasserversorgung u. Typhus u. Cholera als „den epidemiologischen Thatsachen widersprechend", obwohl die letzten Jahre ihm sehr deutlich bewiesen haben müssen, daſs in der That ein solcher besteht. (Aus der kgl. Unters.-Anst. München. RIEGER'sche Buchhandlung; Dtsch. Viertl. f. öff. Ges. **27**. 545—49.) PROSKAUER.

Backhaus, *Über Herstellung von Kindermilch.* Die Vorteile der fabrikmäſsigen Darst. von Kindermilch sieht Vf. in folgenden Ursachen: 1. Es können die als unerläſslich zu betrachtenden Vorsichtsmaſsregeln bei der Gewinnung der Milch, als Auswahl der Kühe, Fütterung, Pflege und Haltung derselben, sowie die Behandlung der Milch nach dem Melken bis zu der Verarbeitung weit besser kontrolliert werden. — 2. Es kann die Milch in frischerem Zustande sterilisiert werden; eine ältere Milch, wie sie bei der Haussterilisierung recht häufig verwendet wird, läſst sich nicht genügend keimfrei machen. — 3. Im Groſsbetriebe kann ein Zentrifugieren oder Filtrieren der Milch, wodurch etwaige Verunreinigungen noch ausgeschieden werden, stattfinden. — 4. Die Veränderung der Milch auf die Zus. der Frauenmilch, welche man allgemein bei der weiteren Verarbeitung anstrebt, kann bei solcher fabrikweiser Darst.

besser ausgeführt werden. Nach dem jetzt im Hause meist angewandten Verf. der Verdünnung der Milch und Zusatz von Milchzucker wird ein Präparat erzielt, das durchaus nicht der Frauenmilch gleichkommt. — 5. Alle Mischungen lassen sich, weil mit Mafs und Gewicht operiert wird, eine Analyse vor und nach der Verarbeitung ausgeführt werden kann, viel genauer feststellen, als wie bei der Verarbeitung im Hause nach Efs- und Theelöffeln. — 6. Das Sterilisierverf. kann bei Grofsbetrieb zweckmäfsiger eingerichtet u. deshalb ein keimfreieres Prod. erzielt werden. — 7. Die Arbeiten, wie das Flaschenreinigen, Mischen, Sterilisieren, wird im Grofsbetrieb mit bedeutend geringerer menschlicher Arbeitskraft erledigt, als wie bei der literweisen häuslichen Darst. — 8. Alle benötigten Materialien, wie Flaschen, Soda, Milch, Milchzucker etc. sind im Grofsen leichter zu beschaffen, als im Kleinen.

Vf. bespricht die Einzelheiten der Gewinnung. Als unnütze Forderung bezeichnet er diejenige, nur Höhenrindviehrassen zur Kindermilchlieferung heranzuziehen. Zu vermeiden ist die Fütterung mit gärenden und verdorbenen Futtermitteln, weil sie wegen ihres Gehaltes an Fettss., NH_3 und anderen Zersetzungsprodd. den Milchgeschmack ungünstig beeinflussen und die Milch leicht infizieren; ferner sind zu vermeiden manche Kraftfuttermittel (Wickenschrot, Rapskuchen, Hanfkuchen, Lupinen, Kohlrüben u. dgl.), Giftkräuter, eine nasse u. unreinliche Fütterung u. dgl. m. Teure Luxusställe sind vollständig überflüssig. Der Hauptschwerpunkt liegt in der Heranziehung gesunder Kühe, ferner in der Reinlichkeit, in der Behandlung der Milch nach dem Melken und beim Transport. Alsdann ist ein sehr wesentliches Moment die Verarbeitung, um die Milch der Frauenmilch möglichst ähnlich zu machen. Als Grundlage dafür nimmt Vf. eigene Analysen von Frauenmilch, 8—32 Tage nach der Geburt entnommen, an, die im Durchschnitt ergaben:

Wasser	Eiweifs	Fett	Milchzucker	Asche
87,4%	1,62%	4,02%	6,71%	0,25%,

sowie die von PFEIFFER aufgestellten Zahlen. Aus diesen beiden Angaben ist der mittlere Durchschnittsgehalt der Frauenmilch, den man bei der Darst. der Kindermilch anstreben sollte, anzunehmen als:

Wasser	Eiweifs (bestehend aus:	Caseïn	und Albumin)	Fett	Milchzucker	Asche
88,25%	1,75%	0,75%	1%	3,5%	6,25%	0,25%.

Die verschiedenen Verff. der Umänderung von Kuhmilch auf eine der Frauenmilch näherkommende Fl. genügen meistens nicht den berechtigten Ansprüchen an eine Kindernahrung, oder sie sind zum Teil so kompliziert, dafs sie in der Praxis sich nicht mit Leichtigkeit durchführen lassen. Hierher rechnet Vf. das VOLTMER'sche, das RIETH'sche, das GÄRTNER'sche Verf. Ebenso stöfst der von KEHRER angeregte Gedanke, die Molke mit Rahm zu vermengen u. zur Säuglingsernährung geeignet zu machen, auf mancherlei Bedenken. Ein günstigeres Resultat lieferte dem Vf. folgendes Verf.: 1. die Bereitung von Serum unter Berücksichtigung von Temperatur, Einwirkungszeit, Labmenge und Bewegung der Milch mit gewöhnl. Labferment; das hierbei resultierende Serum ist relativ eiweifsreich, weil das Labferment das Caseïn in sog. Paracaseïn u. peptonartiges, ll. Molkenproteïn, umwandelt u. nur ersteres in dickem Gerinnsel abgeschieden wird; 2. Kondensation dieser Fl. unter vermindertem Druck auf $^4/_5$, wobei man einen Prozentgehalt von 1,25% Albumin und 6,25% Milchzucker erreicht; 3. durch Rahmzusatz fügt man zu dieser Fl. noch 0,5% Caseïn, 3—3,5% Fett und erreicht so in den genannten Stoffen die Gehaltsmengen der Frauenmilch, wobei nur der Aschengehalt höher, als in der Frauenmilch, geringer aber, als in Kuhmilch ist. Vf. hat mit einer so bereiteten Säuglingsnahrung Ernährungsverss. ausgeführt, bei welchen gute Resultate erzielt wurden. (Berl. klin. Wchschr. 32. 561 bis 563. 589—93. Göttingen.) PROSKAUER.

Rudolf Blasius und **H. Beckurts**, *Sterilisierte Kuhmilch als Nahrungsmittel für Säuglinge und Rekonvaleszenten, nach Untersuchungen der sterilisierten Milch der Braunschweiger Molkerei.* Die Braunschweiger Molkerei (E. G.) läfst die Milch von 350—400 Kühen von drei Gütern, die das ganze Jahr hindurch eine gleichmäfsige Fütterung der Milchkühe haben, mischen u. sterilisieren. Die Milch passiert eine Zentrifugalmaschine, welche in der Minute 6500—7000 Umdrehungen macht, um die kleinsten Schmutzteile, welche durch die feinsten Siebe und Tücher nicht zurückgehalten sind und zum Teil auch aus Abschürfungen der Haut des Euters, von den Händen der Melkenden etc. bestehen, zu entfernen. Die chemischen und phys. Veränderungen, welche die Milch durch das Zentrifugieren erleidet, sind sehr geringe. D. nimmt etwas ab, ebenso die Trockensubstanz und der Fettgehalt, der Wassergehalt nimmt etwas zu. Mit der Beseitigung des Schmutzes verringert sich der Keimgehalt um ca. $^1/_8$ seiner Gesamtmenge.

Alsdann wird die Milch im strömenden Wasserdampf auf 102—103° C. u. unter fortwährendem Umrühren erhitzt auf $^1/_8$ Literflaschen mit Patentverschluſs übergefüllt und nach dem Schlieſsen derselben ca. $1^1/_2$ Stde. wieder sterilisiert. Dabei tritt als Hauptveränderung in der Milch die Überführung des Albumins in Pepton auf. Die Milch hatte während der zwei Jahre lang fortgesetzten Kontrolle eine gleichmäfsige chemische Zus.: 1892: D. 1,0308, Fett 3,37%; 1893: D. 1,0307, Fett 3,40%. Bei diesen Unterss. wurden für die Fettbestimmung drei Verff. verglichen: das GERBER'sche acidbutyrometrische erwies sich mit dem SOXHLET'schen aräometrischen Verf. als gleichwertig, ebenso mit der gewichtsanalytischen Methode, während das SCHMID-BONDZYNSKI'sche Verf. durchschnittlich 0,1% höhere Werte ergab. — In den zwei Jahren 1892/93 wurden im ganzen 11-mal nicht sterile Flaschen gefunden, in allen übrigen Fällen aber, bei ca. 900 Unterss., keimfreie Dauermilch konstatiert.

Weitere Erhebungen betrafen 1. die Ausscheidung von Rahm aus der Milch (**93.** II. 695; **95.** I. 798), die aber bei der nach FLAACK'scher Methode behandelten selbst bei längerer Aufbewahrung nicht stattfand, und 2. die Bekömmlichkeit der Milch. Als Schlufssätze ihrer Unterss. stellen Vff. folgende auf: Eine auf rationelle Weise in gröfseren Molkereien sterilisierte Kuhmilch zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus: 1. Sie besitzt eine grofse Gleichmäfsigkeit der chemischen Zus. und längere Konservierungsfähigkeit. — 2. In derselben findet eine Entrahmung (Ausscheidung von Fett in der Emulsion) nur in so beschränktem Umfange statt, dafs daraus keine Gefahr für den jugendlichen Organismus abgeleitet werden kann. — 3. Dieselbe bietet einen sehr guten Ersatz der Muttermilch, kann verhältnismäfsig billig geliefert werden und eignet sich daher besonders zur Ernährung der Säuglinge ärmerer Volksklassen. — 4. Durch die längere Konservierungszeit ist sie geeignet, weitere Transportierung zu ertragen und so die Möglichkeit zu bieten, Säuglingen, die keine Mutter- oder Ammenmilch erhalten, auf Reisen oder bei Ortsveränderung immer dieselbe konstante Nahrung zu liefern. — 5. Für erwachsene Rekonvaleszenten bietet dieselbe ein vortreffliches, stärkendes, leicht verdauliches Nahrungsmittel. (Dtsch. Viertl. f. öff. Ges. **27**. 537—38. Braunschweig.) PROSKAUER.

Barillé, *Untersuchung von Bouillontafeln.* Die vom Vf. untersuchten Bouillontafeln waren zwei Jahre lang in hermetisch verschlossenen Blechbüchsen aufbewahrt gewesen. Die bakteriologische Prüfung derselben liefs die Anwesenheit von Bakterien und Schimmelpilzen erkennen. Ihre Zus. war im Mittel die folgende:

Wss. Extrakt, getrocknet 20,1%

Wasser	Lösl. Salze	N-Substanz	N-freie Stoffe
8,2%	7,7%	7,6%	4,8%

Im W. unl. Rückstand 71,7%

Unl. Salze	N-Substanz	N-freie Stoffe	Fett	Lösl. P_2O_5	Unl. P_2O_5
1,6%	60,2%	5,7%	4,2%	1,02%	0,604%.

Die Tabletten waren aus Fleisch u. Hülsenfrüchten bereitet. (J. Pharm. Chim. [6.] **2**. 193—99. 2/9.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

Die Kalifunde *bei Arnstadt.* Nachdem in der Nähe von Arnstadt (Schwarzburg-Sondershausen) seit 1845 Salzsoole und Kochsalz gewonnen wurde, machte man im Jahre 1893 die ersten Bohrversuche. Bei 433 m Tiefe fand man ein 11,2 m mächtiges Lager von Sylvin, welcher teils rein, teils mit Kochsalz vermischt ist. Bei 730 m Tiefe wurde im unteren Buntsandstein eine Salzquelle angebohrt, welche eine 18%ige Soole liefert und unter starkem Druck als 15 m hohe Fontaine aus der Mündung des Bohrloches emporsteigt. Ein zweites Bohrloch, 800 m von dem ersten entfernt, ergab in 430 m Tiefe Kaliablagerungen von 10,5 m Mächtigkeit, deren durchschnittlicher Gehalt an Kali noch nicht feststeht. (Chem.-Ztg. **19**. 1623—24. 11/9.) MEYER.

J. Ulke, *Neues Zinnmineral aus den Black-Hills.* In der Etta-Grube findet sich in Quarzgängen eine gelbliche, erdige, von Kassiterit begleitete Substanz mit 60% Sn, 12% Cu und 8% H_2O, für die der Vf. die Formel $4SnO_2 + Cu_2Sn(OH)_6$ und den Namen Cuprokassiterit vorschlägt. Dieses angeblich neue Mineral kann aber wohl auch ein der Zers. des Zinnkieses resultierendes Gemenge sein, wie es HEADDEN (**93**. I. 1084) von derselben Lokalität beschreibt. (Transact. Am. Inst. Min. Eng. **1892**. [Washington]; Z. Krystall. **23**. 509. Ref. PIRSSON.) HAZARD.

K. Thaddéeff, *Optische Beobachtungen am Topas.* Vf. untersuchte Topase aus dem Ural, aus Sibirien, und zur Kontrolle solche vom Schneckenstein, er fand, daſs der wahre Winkel der optischen Axen zwar für verschiedene Fundorte verschieden ist, vermochte aber für ein und denselben Fundort oder in dem nämlichen Krystall keine abweichenden Verhältnisse nachzuweisen. (Z. Krystall. **23**. 36—44. [Aachen.].) HAZARD.

L. Souheur, *Kupferkies von der Grube Viktoria bei Burgholdinghausen (Kreis Siegen).* Auſser im Quarz finden sich an dem genannten Orte im Kupferkies Drusen, in denen neben Krystallen von Spateisenstein und Eisenkies solche von Kupferkies besonders schön ausgebildet sind, so daſs Vf. an ihnen die beiden neuen Skalenoëder (312) u. (534) aufzufinden vermochte. (Z. Krystall. **23**. 545—48. [Aachen.].) HAZARD.

L. Souheur, *Greenockit, Wurtzit und Smithsonit von der Grube Lüderich bei Bensberg.* Der Greenockit bildet gelbe bis zeisiggrüne Anflüge auf den Klüften, welche die Gangmasse in dem jetzt in Abbau begriffenen nördlichen Teile der Lagerstätte durchziehen. An den winzigen, chemisch als Wurtzit u. Smithsonit bestimmten Krystallen wurden einige Winkelmessungen ausgeführt. (Z. Krystall. **23**. 549 bis 550. [Aachen.].) HAZARD.

P. E. Haefele, *Über Andalusit vom Pitzthale in Tirol.* Andalusite sind im Quarz des Glimmerschiefers unweit St. Leonhard eingewachsen, sind also kein Gemengteil des letzteren, ebenso wie der mit ihnen vergesellschaftete Buchholzit und Rhätizit. Die Andalusitkrystalle von roter Farbe haben die Härte 7—8, die grünen hingegen nur die von 3—4, ihre krystallographische Unters. ergab eine Reihe neuer Flächen, lieſs aber keine Spur von Zwillingsbildungen erkennen. Als Umwandlungs-

prodd. werden Muscovit, Chlorit und Kaolin (Nakrit) angeführt. (Z. Krystall. **23**. 551—64. [Innsbruck].) HAZARD.

A. Osann, *Krystallographische Untersuchung einiger neuer chilenischer Mineralien. (Mit einer Tafel.)* Nach ihrem chemischen Verhalten wurden die Mineralien bereits von DIETZE (**92**. I. 494) beschrieben, hier folgen die Resultate der krystallographischen Unters.: 1. *Darapskit*, $NaNO_3 + Na_2SO_4 + H_2O$, monoklin, 1,5258 : 1 : 0,7514, ac = 77° 5′. Prismen- und Orthodomenzone gut entwickelt, daher quadratischer Habitus. Beobachtet: (100), (001), (010), (110), ($\bar{1}$01), ($\bar{2}$01), (101), (302), (011), ($\bar{1}$11), (111), (121), unter denen (100) u. (110) vorherrschen. Spaltbarkeit nach (100). Das Mineral ist wasserhell durchsichtig, seine Härte liegt zwischen 2 und 3. D. (Pyknometer in Chlorkohlenstoff) 2,203. — 2. *Lautarit*, $Ca(JO_3)_2$, monoklin, 0,6331 : 1 : 0,6462, ac = 73° 38′. Beobachtet: (110), (120), (010), (001), (011), (101), ($\bar{1}$01). Spaltbarkeit nach (011), Härte nahe an 4, D. 4,59. Bei 20° C. lösen sich nur 0,22 g in 100 g W. Die Krystalle sind stets prismatisch entwickelt, ihre Endflächen bis auf (001) schlecht. Sie sind weingelb bis nahezu farblos durchsichtig. — 3. *Dietzeït*, $7Ca(JO_3)_2 . 8CaCrO_4$, monoklin, 1,3826 : 1 : 0,9515, ac = 73° 28′, beobachtet: (100), (010), (001), (110), (210), ($\bar{1}$01), ($\bar{2}$21), ($\bar{2}$23). Spaltbarkeit nach (100), Bruch muschelig, D. (Pyknometer mit Chlorkohlenstoff) 3,698, Löslichkeit in Wasser gering. Die Krystalle sind tafelförmig nach (100) ausgebildet und in der c-Axe verlängert. (Z. Krystall. **23**. 584—89. [München].) HAZARD.

L. I. Igelström, *Mineralogische Notizen.* 1. *Lindesit* wurde in der Grube Glakärn im Kirchspiel Linde in bis 3—4 cm langen und 2 cm breiten und dicken Krystallen eingewachsen in Orthoklas, Rhodonit oder auch Jacobsit gefunden. Die Krystalle sind monoklin oder triklin u. haben drei deutliche Spaltflächen. In dicken Schichten sind sie braunrot, undurchsichtig, in dünneren mit pyropähnlicher Farbe durchsichtig. Strich u. Pulver sind braunrot, die Härte ist ca. 6. Genügend reines Material ergab die Zus. I., welche auf die Formel $3RO.SiO_2.R_2O_3.SiO_2$ führt. Möglicherweise ist das Mineral mit SJÖGREN's Urbanit identisch, dessen Zus. unter II. folgt, in diesem Falle beansprucht Vf. für seinen Namen die Priorität. — 2. *Pyrrhoarsenit* wurde vom Vf. auf der Sjö-Grube im Kirchspiel Grythyttan entdeckt u. von HÖGBOM (III. und IV.) analysiert. Vf. untersuchte selbst später mit Rhodonit, Schwerspat und Calcit in derben Lagen vorkommendes, also unreines Material und fand V. Die Formel scheint danach $3RO.As_2O_5$ = (Mn, Ca, MgO)$_3As_2O_5$ zu sein, wodurch das Mineral zu einem Mangan-Berzeliit würde.

	SiO_2	CO_2	$BaSO_4$	As_2O_5	Sb_2O_5	Fe_2O_3	Al_2O_3	MnO
I.	48,37	—	—	—	—	21,92	2,47	10,97
II.	51,61	—	—	—	—	27,24	0,74	1,73
III.	—	1,27	3,96	50,92	2,60	Spur	—	19,18
IV.	—	1,58	1,36	53,39	2,90	—	—	14,12
V.	—	—	—	51,88	—	Spur	—	28,38

	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
I.	—	5,76	3,49	6,12	—	0,90	100,00
II.	0,54	4,90	2,95	10,59	0,36	0,90	101,56
III.	—	18,35	3,50	—	—	—	99,78
IV.	—	18,54	7,53	—	—	—	99,42
V.	—	15,55	3,33	—	—	—	99,14.

(Z. Krystall. **23**. 590—93. [Sunnemo].) HAZARD.

J. Ulke, *Beitrag zur Geologie der Zinnminen Dakotas.* Im Harney-Park-Distrikt fanden sich einige der größten Krystalle der Welt, auf der Etta Mine ein Spodumen-

krystall von 30 Fuſs Länge und eine Columbitmasse von einer Tonne Gewicht; ganzen kommen 150 Mineralien vor. Auffällig ist, daſs sich das Zinnen [illegible] anderwärts in Gesellschaft fluorhaltiger Mineralien findet. (Engin. Min. J. [illegible] Z. Krystall. **23**. 509—10. Ref. PIRSSON.) HA[illegible]

A. Mallat, *Alkalische Stufenleiter der natürlichen Mineralwässer* [illegible] Das mineralwasserhaltige Becken von Vichy zählt 81 Quellen von [illegible] Temperatur und verschiedenem Gehalt an gelösten Stoffen; dieselben [illegible] hinsichtlich ihrer geographischen Lage. Die Mineralquellen und Thermen, [illegible] Cusset, bei Hauterive, St. Yore und Vichy selbst entspringen, sind alk. [illegible] gleicher chemischer Zus., alle anderen sind durch ihren Alkalitätsgrad [illegible] zu unterscheiden, den Vf. in Graden, berechnet als Natriumdicarbonat, [illegible] Danach schwankt der Alkalitätsgrad dieser Quellen zwischen 3,70—6,30 g [illegible] pro Liter und die Temperatur zwischen 15—43° C. (J. Pharm. Chim. [illegible] bis 203. 1/9.) PROSKAU[illegible]

Analytische Chemie.

Ludwig Ilosvay von Nagy Ilosva, *Neue Reagenzien des Wasserstoffsuperoxydes.* Als empfindliches Reagens für den Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd [illegible] BACH (**95**. I. 392) eine sehr verd. Lsg. von Kaliumdichromat mit Zusatz von [illegible] etwas Oxalsäure empfohlen; Vf. hat andere Amine auf H_2O_2 einwirken lassen [illegible] beobachtete folgende Rkk. für H_2O_2-Lsgg. von einem Millionstel oder noch gr[illegible] Verdünnung:

Name des Reagens.	Grad der Verd.	Auftretende Färbung.
Anilin	1 : 1 000 000	Nach 3 Min. blaſsviolett.
Dimethylanilin	„	Nach 1 Min. gelb.
Dimethylanilin	1 : 5 000 000	Nach 5 Min. gelb.
Sulfanilsäure	1 : 1 000 000	Nach 1 Min. violettrot.
Orthotoluidin	„	Nach 6 Min. gelblich-grün, wenig charakteristisch.
Paratoluidin	„	Nach 5 Min. kupferrot.
Xylidin	„	Nach 3—4 Min. gelblichrot; nach 5 Min. rötlich-violett.
Naphtylamin	„	Nach 3 Min. verblaſst die Farbe des Reagenzes; nach 10—12 Min. bläulich-violett.
Toluylendiamin. . . .	„	Nach 2 Min. blaſs-rosenrot.

Es ergab sich, daſs bei Abwesenheit von salpetriger S. zum Nachweis in 1 [illegible] 2 Millionstel Verd. alle acht Amidoderivate anwendbar sind, und daſs das empfindlichste das Dimethylanilin ist.

Ozon giebt mit den genannten Basen ähnliche Färbungen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2029—31. 16/9. [12/8.].) MEYER.

Ludwig Ilosvay von Nagy Ilosva, *Über das gegenseitige Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes und der salpetrigen Säure in sehr verdünnten Lösungen.* Die Resultate sind folgende: 1. Wasserstoffsuperoxyd in 1 Millionstel Verdünnung wird durch die von demselben oxydierbare salpetrige S. selbst in 45—50 Stunden weder in saurer noch in neutraler Lsg. gänzlich aufgebraucht. Je mehr salpetrige S. vorhanden, desto schneller wird das Wasserstoffsuperoxyd reduziert. Wenn in saurer Lsg. das 15-fache in neutraler das 20-fache der oxydierbaren salpetrigen S. vorhanden war, gab das Wasserstoffsuperoxyd nach Durchschütteln keine verläſsliche Rk. mehr.

2. Wenn auf salpetrige S. von 1 Millionstel Verdünnung in saurer Lsg. die nach der Berechnung zur Oxydation notwendige Menge Wasserstoffsuperoxyd einwirkt, so ist die Rk. der salpetrigen S. nach 50—60 Stunden sehr schwach, wohingegen dieselbe in neutraler Lsg. sehr stark ist; ja die Vermehrung des Wasserstoffsuperoxydes befördert die Oxylation der salpetrigen S. sehr wenig. Wenn in saurer Lsg. die Menge des Wasserstoffsuperoxydes vermehrt wird, so wird die salpetrige S. rascher oxydiert, doch steht die Geschwindigkeit der Rk. nicht in gerader Proportion mit der Menge des Wasserstoffsuperoxydes. — Zur Oxydation der salpetrigen S. in saurer Lsg. von 1 Millionstel Verdünnung bedarf es während der Zeit des tüchtigen Durchschüttelns beiläufig des 800-fachen jener Menge Wasserstoffsuperoxydes, welche nach der Berechnung zur Oxydation derselben notwendig wäre.

3. Das direkte Sonnenlicht beschleunigt die gegenseitige Einw. des Wasserstoffsuperoxydes und der salpetrigen S.

Auf Grund dieser Unterss. läfst sich behaupten, dafs in der Luft Wasserstoffsuperoxyd und salpetrige S. neben einander vorkommen können. Die Anwesenheit der letzteren macht aber den Nachweis des Wasserstoffsuperoxyds unsicher. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2031—32. 16/9. [12/8.].) MEYER.

H. Saniter, *Neue Methode zur Chrombestimmung in Chromerzen und Ferrochrom.* a. Chromerz. Arbeitszeit ¾ Stde. Ein Gemisch von 0,5 g der fein gepulverten Probe mit 3 g Natriumsuperoxyd werden in einer Nickelschale (2 Zoll weit, 1 Zoll tief) über einer Bunsenflamme geschmolzen, die geschm. M. mufs 3 Min. bewegt werden, dann ist die Zers. beendet. Nach dem Abkühlen wird das Schälchen in einer grofsen Porzellanschale mit W. ausgelaugt, die Lsg. im Becherglas gespült, die Schale abgespritzt u. erhitzt. Die Lsg. wird mit H_2SO_4 im Überschufs versetzt, nach dem Klarwerden auf 400 ccm verd., aufgekocht und nach dem Abkühlen mit Eisenvitriol u. Dichromat titriert. Dasselbe Verf. kann zur Analyse des unl. Rückstandes von Chromstahl benutzt werden. — b. Ferrochrom. Arbeitszeit eine Stunde. 0,5 g des im Stahlmörser so weit, dafs es durch ein Sieb mit 10 000 Maschen auf den Quadratzoll geht, zerkleinerten Ferrochroms werden mit 4 g Natriumsuperoxyd und 0,75 g Bariumsuperoxyd gemischt und wie vorher erhitzt. Die Lösung wird auf 300 ccm verdünnt, mit 30 ccm HCl (1 + 1) versetzt und dann Kaliumpermanganatlsg. bis zur nelkenroten Farbe zugegeben, 10 Min. gekocht, dann 80 ccm verd. HCl (1 + 1) hinzugethan, bis zum Verschwinden des Chlorgeruchs gekocht u. nach dem Abkühlen wie oben titriert. (Stahl u. Eisen **15**. 870. Vorgetragen vor dem Iron and Steel-Institut. August 1895.) HESSE.

H. Nissenson und **B. Neumann**, *Bestimmung des Kupfers durch Fällen mit Natriumhyposulfit und Glühen als Kupferoxyd.* Der Vorschlag, den Schwefelwasserstoff bei der Kupferfällung durch Natriumhyposulfit zu ersetzen, ist zuerst von VORTMANN und von ORLOWSKI gemacht worden (Z. Anal. Chem. **1881**. 416; **1882**. 215). Die mit HCl angesäuerte Lsg. wird mit Natriumhyposulfit versetzt und gekocht, wobei sich schweflige S. entwickelt und das Kupfersulfid mit Schwefel gemischt niederfällt. Von den anderen Metallen der H_2S-Gruppe werden Blei u. Kadmium nicht mitgefällt, Antimon und Zinn nur zum Teil. Vff. empfehlen nun, den erhaltenen Nd. nicht, wie üblich, im Wasserstoffstrom in Sulfür zu verwandeln, sondern denselben im tarierten Tiegel in der Muffel zu glühen, wobei Kupferoxyd zurückbleibt. Ein Vergleich der Methode mit der elektrolytischen erwies deren absolute Genauigkeit. Sie hat den Vorzug, dafs das Arbeiten mit Schwefelwasserstoff und die Reduktion im Wasserstoffstrome vermieden wird, so dafs man eine gröfsere Reihe von Analysen in kürzerer Zeit nebeneinander ausführen kann. Der Hauptvorteil besteht aber darin, dafs ein Arsengehalt, der sich in den meisten Kupferprodd. findet, und der bei den anderen Verff. störend wirkt, hier nicht in Betracht kommt, da sich ev.

vorhandenes Arsensulfür beim Glühen des Nds. vollständig verflüchtigt. Sind gröfsere Mengen Antimon zugegen, so entfernt man den Hauptteil zunächst durch Eindampfen der salpetersauren Lsg. mit Schwefels. u. Verd. mit W. Das mit Natriumhyposulfit gefällte Kupfersulfid enthält dann nur noch Spuren Sb, welche beim Glühen fortgehen. Kadmium und Blei lassen sich auf diese Weise quantitativ vom Cu trennen. Wismut scheidet sich dagegen zusammen mit dem Kupfer aus, ist aber in den meisten Kupferprodd. u. Legierungen nicht vorhanden. Von den bisher angewandten Verff. der Kupferbestimmung ist die Titration mit Cyankalium nicht genau, weil der Endpunkt nicht mit Schärfe zu erkennen ist; die Elektrolyse giebt zwar genaue Resultate, ist aber bei Arsen- und Antimongehalt nicht direkt anwendbar. Die kolorimetrische Probe ist genau, wenn der Gehalt der Lsg. an Cu nicht mehr als 1% beträgt. Die sogen. schwedische Probe, bei welcher das Cu durch Fe, Zn oder Cd ausgefällt und als solches gewogen wird, verläuft zwar rascher, als die Elektrolyse, entbehrt aber, namentlich bei geringeren Gehalten, der erforderlichen Schärfe. WARREN empfiehlt zu diesem Zweck Magnesiumblech (**95**. I. 713). Das in Amerika geübte Verf. (**95**. I. 1083), das Cu zuerst durch Aluminiumfoline auszufällen und dann wieder zu l. u. weiter zu behandeln, ist weder genau, noch praktisch. (Chem.-Ztg. **19**. 1591—92. 4/9.)

MEYER.

H. Nissenson und **B. Neumann**, *Technische Zinkbestimmung*. Vff. geben zunächst eine kritische Übersicht über die üblichen Methoden der technischen Zinkbestimmung. Während auf dem europäischen Kontinent fast nur die SCHAFFNER'sche Titration mit Schwefelnatrium benutzt wird, wendet man die GALETTI'sche Ferrocyankaliumprobe ausschliefslich auf amerikanischen Hütten an. Über die zweckmäfsigste Ausführung des Schwefelnatriumverfahrens machen die Vff. eingehende Angaben, aus denen das Wichtigste hervorgehoben sei. 1 g Blende (bei einem Gehalt von mehr als 25% 0,5 g) werden mit 12 ccm konz. HCl in der Hitze zersetzt. Man oxydiert mit 3 ccm Salpeters., giebt nach kurzer Zeit 7 ccm H_2SO_4 (1 : 2) hinzu und dampft ein, bis Schwefelsäuredämpfe auftreten (Abscheidung von Blei). Nach dem Erkalten und Verdünnen werden, wenn Cu zugegen ist, 5—7 ccm einer Natriumhyposulfitlösung (1 : 10) zugesetzt, worauf man bis zum Verschwinden der schwefligen S. kocht und den Nd. (SiO_2, $PbSO_4$, CuS) abfiltriert. Das Filtrat wird mit Bromwasser oxydiert und Fe, Mn, Al mit 25 ccm NH_3 (D. 0,925) gefällt, der Nd. wieder gelöst und die Fällung wiederholt. Das Filtrat wird auf $^1/_2$ l gebracht und zum Abdunsten der Hauptmenge des überschüssigen NH_3 12—18 Stunden bei Seite gestellt. Gleichzeitig löst man eine dem Gehalt der Probe entsprechende Menge von reinstem metallischen Zink in derselben Menge HCl und HNO_3 und setzt dieselben Mengen W. u. NH_3 zu, wie bei der Probe. (Titer.) — Aufser diesem Verf. empfehlen Vff. noch eine sogen. „Schnellmethode" bei der die doppelte Menge Substanz und Reagenzien angewandt werden. Man nimmt die ganze Operation im $^1/_2$ l-Kolben vor, kocht die mit H_2SO_4 versetzte Lsg. nur 5—10 Min. und filtriert nach dem Fällen mit NH_3 250 ccm der Lsg. ab, welche titriert wird. Bei richtiger Ausführung der Titration ist der Fehler dieser Methode sehr klein.

Zur Titration verwendet man zweckmäfsig eine Lsg. mit 35 g krystallisiertem Na_2S im Liter. Der Titer dieser Lsg. ist infolge der Einwirkung des Luftsauerstoffes sehr veränderlich und mufs für genauere Proben jedesmal auf metallisches Zink eingestellt werden. Zinksalzlösungen haben sich für diesen Zweck nicht bewährt. Die Erkennung des Endpunktes bei der Titration geschieht mit Polkapapier (Bleipapier). Man versetzt die zu titrierende Lsg. mit etwas weniger Schwefelnatrium als erforderlich, läfst dann je $^1/_{10}$ ccm zufliefsen, rührt jedesmal sorgfältig um und prüft auf dem Papier, wobei die Schwierigkeit darin besteht, immer so zu titrieren, dafs der entstehende Fleck genau dieselbe Färbung hat. Eine Temperaturerhöhung macht die Rk. undeutlich, was schon an heifsen Sommertagen bemerklich wird.

Enthält die zu titrierende Lsg. etwas Cu, das vorher nicht entfernt wurde, so entfärbt man am besten vor der Zinktitration annähernd (nicht ganz) mit Cyankalium; setzt man von letzterem zu viel zu, so bildet sich Cyanzinkdoppelsalz, welches der Titration entzogen wird. (Chem.-Ztg. **19**. 1624—26. 11/9.) MEYER.

Adolf Jolles, *Über eine einfache und empfindliche Methode zum qualitativen u. quantitativen Nachweis von Quecksilber im Harn.* Von den bisherigen Methoden für diesen Zweck ist die Amalgamierungsmethode von E. LUDWIG mittels Zinkstaub die beste. Doch hat das Zink eine geringere Amalgamierungsfähigkeit, und müssen ziemliche Mengen desselben verwandt werden, was zu Täuschungen veranlassen kann. Vf. wendet Gold in körnigem Zustand, welches in bestimmter Weise bereitet werden muſs, zum Amalgamieren an. Diese Methode ist trotz des teueren Materials billig, da man mit 2 g Au unzählige Bestimmungen machen kann, da das Gold stets wiedergewonnen wird. Mittels dieser Methode können 0,0002 g Hg in 100 ccm Harn unzweifelhaft nachgewiesen werden. — A. Darstellung des körnigen Goldes. In eine h. Lsg. von 4—8 g reinen Goldchlorids wird Magnesia eingetragen, bis die Fl. farblos ist, der Nd. dekantiert mit h. W., bis die Fl. keine Chlorrk. zeigt, der Nd. mit konz. HNO_3 versetzt, die Lsg. erwärmt und dann der Nd. von Goldtrioxyd abfiltriert, gewaschen u. geglüht. Man erhält dann das Gold als grobkörniges Pulver. — B. Qualitativer Nachweis des Quecksilbers. 100—300 ccm Harn werden mit 2 g des körnigen Goldes versetzt, mit 3 ccm konz. HCl erwärmt und dann 2 bis 3 ccm einer frischen Zinnchlorürlsg. zugefügt. Wenn ein flockiger Nd. sich bildet, muſs noch HCl zugesetzt werden. Die auf 70—80° erwärmte Fl. wird noch mit 30 bis 50 ccm der Zinnchlorürlsg. versetzt, 5 Min. erwärmt und dann absetzen lassen. Das schwere Amalgam wird von der Fl. befreit, gewaschen, mit 3—4 ccm h. konz. HNO_3 versetzt, die in ein Reagensglas gebrachte Lsg. mit W. verd. und dann die gleiche Menge Zinnchlorürlsg. zugefügt, worauf bei den geringsten Mengen Hg eine deutliche Trübung entsteht. — Man kann das Amalgam auch, nachdem es mit W., A. u. Ä. gewaschen ist, in einem sehr schmelzbaren Glase (10 cm lang, 1 cm Durchmesser) schwach glühen, wodurch das Hg als Metallbeschlag abgeschieden wird. — C. Quantitative Bestimmung. Zu dieser ist besonders die zweite Methode geeignet. Das mit A. und Ä. gewaschene und getrocknete Amalgam wird gewogen und nach dem Glühen das Gold zurückgewogen. Vf. giebt eine Reihe von Beleganalysen an, welche die Brauchbarkeit der Methoden beweisen. (Monatshefte f. Chemie **16**. 684 bis 692. 20/8. [11/7.*].) HESSE.

Carl Friedheim u. **Hans Euler**, *Zur quantitativen Bestimmung des Molybdäns.* I. Gewichtsanalytische Methode. Die Verflüchtigung der Molybdänsäure im Strome gasförmiger HCl nach PÉCHARD ist nach den Verss. der Vff. nicht ausführbar, wenn ein Metall zugegen ist, dessen Chlorid bei niedriger Temperatur schmilzt. Von den älteren Trennungsmethoden verdienen diejenigen die meiste Beachtung, welche die direkte Umwandlung des Molybdänsulfids in das Trioxyd gestatten. Zu diesem Zweck schlugen HUNDESHAGEN einerseits u. FRIEDHEIM u. MEYER andererseits vor, das Sulfid in Salpetersäure und Schwefelsäure, bezw. in Königswasser zu lösen und dann vorsichtig abzurauchen. Bei Ggw. gröſserer Mengen Molybdän sind diese Methoden nicht anwendbar; man verfährt vielmehr in der Weise, daſs man das gefällte Molybdänsulfid mit schwach schwefelsaurem und dann mit alkoholischem W. wäscht und das feuchte Filter in einem gewogenen Porzellantiegel bei 100° trocknet, dann vorsichtig bei bedecktem Tiegel erhitzt, bis keine KW-stoffe mehr entweichen, dann die an der Tiegelwandung haftende Kohle wegbrennt und schlieſslich unter langsamer Steigerung der Temperatur das Sulfid in Trioxyd verwandelt. Die Überführung ist vollendet, wenn keine SO_2 mehr entweicht. Das erkaltete Molybdäntrioxyd wird in NH_3 gelöst, von der event. noch vorhandenen Kohle abfiltriert, das

Filtrat zur Trockene gedampft und der Rückstand gelinde geglüht. Die Methode giebt genaue Resultate.

II. Maſsanalytische Methode. Die von SEUBERT u. POLLARD angegebene alkalimetrische Methode der Molybdänbestimmung (95. I. 1043) ist nur einer beschränkten Anwendung fähig, d. h. nur für die Molybdate der Alkalimetalle, welche in W. l. sind. Allgemein anwendbar ist dagegen das von MAURO und DANESI angegebene Verf., welches auf der Einw. von Jodwasserstoffsäure auf Molybdäns. und Bestimmung des ausgeschiedenen Jods beruht:

$$MoO_3 + 2HJ = MoO_2J + J + H_2O.$$

Diese Zers. soll nach den genannten Autoren im CO_2-gefüllten geschlossenen Rohr bei 100° vorgenommen werden. Schneller und ebenso genau läſst sich dieselbe, wie Vff. fanden, durch Dest. der Substanz mit Jodkalium und Chlorwasserstoffsäure im BUNSEN'schen App. ausführen, falls man durch sehr langsames Anwärmen zuerst den über der Fl. befindlichen Raum mit Joddämpfen anfüllt, weil andernfalls durch Oxydation der entweichenden Jodwasserstoffsäure aus dieser Jod frei wird. — 0,2 bis 0,3 g des Molybdats werden im Kölbchen des BUNSEN'schen App. mit 0,5—0,75 g KJ und so viel HCl (D. 1,12) versetzt, daſs die Fl. $^2/_3$ des Kolbens einnimmt. Nach Verb. mit dem Ableitungsrohr und Einführung desselben in die mit Jodkaliumlsg. gefüllte Vorlage wird sehr langsam angewärmt und erst dann zum Sd. erhitzt, wenn die Ableitungsröhre mit Joddämpfen erfüllt ist. Nach vollständigem Austreiben des Jods wird dasselbe durch Titrieren des Vorlageinhaltes mit Natriumthiosulfat bestimmt. — Die Methode leistete bei der Analyse von Silicomolybdaten u. Phosphormolybdaten ausgezeichnete Dienste. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2061—67. 16/9. [Juli.] Berlin N. Wissenschaft.-chem. Lab.) MEYER.

Carl Friedheim und **Hans Euler**, *Maſsanalytische Bestimmung von Molybdäntrioxyd und Vanadinpentoxyd nebeneinander*. Zur Trennung und Bestimmung von Molybdän und Vanadin wird nach Milch die schwefelsaure Lsg. der betreffenden Verb. mit Methylalkohol reduziert, dann das Mo mit H_2S ausgefällt und die blaue Vanadintetroxyd enthaltende Lsg. eingedampft, um dann den Rückstand in Vanadinpentoxyd überzuführen. Hierbei ist nach LIEBERT dreimalige Wiederholung der Molybdänfällung erforderlich. Vff. zeigen, daſs, wenn man statt Methylalkohol schweflige S. zur Reduktion benutzt, eine zweimalige Fällung mittels H_2S zur Entfernung des Molybdäns ausreicht. — Bedeutend einfacher aber ist eine von den Vffn. ausgearbeitete, sehr elegante maſsanalytische Methode, deren Prinzip folgendes ist. Vanadinpentoxyd wird durch Bromwasserstoffsäure quantitativ zu Tetroxyd reduziert (HOLVERSCHEIT):

$$1.\ V_2O_5 + 2HBr = V_2O_4 + H_2O + Br_2.$$

Molybdäntrioxyd erleidet unter diesen Verhältnissen keine Reduktion, wird dagegen (s. voriges Referat) durch Jodwasserstoffsäure zu Mo_2O_5 reduziert. Letztere wirkt aber auf Vanadintetroxyd unter Beobachtung bestimmter Bedingungen quantitativ unter Bildung von Vanadintrioxyd ein.

$$2.\ V_2O_4 + 2HJ = V_2O_3 + H_2O + J_2.$$

Man hat also die Verb. von V_2O_5 u. MoO_3 zunächst mit Bromkalium und HCl zu destillieren und das übergegangene Jod zu ermitteln, welches der Reduktion der V_2O_5 zu V_2O_4 entstammt, dann den Kolbeninhalt mit Jodkalium zu versetzen und wiederum zu destillieren, um nun die der Reduktion der MoO_3 zu Mo_2O_5 + derjenigen der V_2O_4 zu V_2O_3 entsprechende Jodmenge zu finden und schliefslich zur Ermittlung des Molybdängehaltes von der bei der zweiten Titration verbrauchten Menge Thiosulfats diejenige der ersten abzuziehen. Es hat sich nun herausgestellt,

dafs die Reduktion von V_2O_5, bezw. von V_2O_4 zu V_2O_3 durch Jodwasserstoffsäure nur dann quantitativ im Sinne der Gleichung 2. verläuft, wenn man das zugesetzte Jodkalium statt mit Salzs. mit sirupöser Phosphorsäure zersetzt, weil das in erster Phase gebildete Oxyjodid durch Salzsäure nicht zersetzt wird. Auf Grund dieser Resultate gestaltet sich die praktische Ausführung der Methode wie folgt: Die Substanz wird im BUNSEN'schen Apparate durch Destillation mit rauchender HCl und KJ zersetzt und das in der Vorlage ausgeschiedene Jod mit $^1/_{20}$ Thiosulfat und damit der Vanadingehalt bestimmt. Hierauf wird die abgekühlte blaue Lsg. mit ca. 1 g festem KJ und 1—2 ccm sirupöser Phosphorsäure versetzt und wieder destilliert. Aus der Differenz der verbrauchten Kubikzentimeter beider Titrationen berechnet sich der Gehalt an Molybdän.

Vff. machen darauf aufmerksam, dafs das Prinzip ihrer Methode: die verschiedene Beständigkeit der Halogenwasserstoffsäuren zur Bestimmung zweier verschieden leicht reduzierbarer Metallsäuren nebeneinander zu benutzen, der Verallgemeinerung fähig ist und sich z. B. auf die Bestimmung der Chromsäure und der Vanadin- oder Molybdänsäure wird verwenden lassen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2067—73. 16/9. [Juli.] Berlin N. Wissenschaftl.-Chem. Lab.) MEYER.

J. Klein, *Bericht über die Thätigkeit des Milchwirtschaftlichen Instituts zu Proskau für das Jahr vom 1. April 1894 bis 1. April 1895. Untersuchungen, betreffend den Wassergehalt der Naturbutter.* Im ganzen gelangten 365 Proben, gröfstenteils Land- oder Bauernbutter, zur Unters. In 14 Fällen betrug der Wassergehalt über 20%, in zwei Fällen über 40%, sonst unter 20% (im Mittel 18%). — *Versuche mit einer Balancezentrifuge für Kraftbetrieb.* Es handelt sich um einen als „Balancezentrifuge II" von der HOLLER'schen Karlshütte bei Rendsburg konstruierten App. Ihre Durchschnittsleistung betrug ca. 800 l Milch pro Stde. bei durchschnittlich 0,25% Fettgehalt der Magermilch (7000—7200 Tourenzahl pro Min. u. bei 35° C.). — Regelmäfsige wöchentliche Unterss. sowohl der dem Institut vom Proskauer Dominium gelieferten, als auch der für Rechnung desselben zentrifugierten Milch. Es wurden hierbei erhalten für:

	Institutsmilch		
D.	1,0301—1,0319	Mittel	1,03077
Fett	2,63—3,41%	„	2,97%
Fettfreie Trockensubstanz . .	8,41—8,87 „	„	11,51 „
	Dominialmilch		
D.	1,0304—1,0316	Mittel	1,03112
Fett	2,47—3,23%	„	2,89%
Fettfreie Trockensubstanz . .	8,46—8,75 „	„	11,51 „

Vf. zieht folgende Schlüsse aus den Unterss.: 1. D. der Milch einer und derselben Herde unterliegt im Laufe des Jahres nur verhältnismäfsig sehr unbedeutenden Schwankungen. — 2. Der prozentuale Fettgehalt der Tagesmilch — noch mehr aber derjenige der Milch der einzelnen Melkungen im Tage — unterliegt im Laufe des Jahres ganz beträchtlichen Schwankungen, welche sich ungezwungen aus dem Einflusse der wechselnden Fütterung, wie auch des jeweiligen durchschnittlichen Standes der Laktationszeit herleiten lassen. — 3. Die Einflüsse der Fütterung und der Laktationszeit machen sich auf den Gehalt an fettfreier Trockensubstanz nur wenig geltend, so dafs in dieser Hinsicht der Milch einer u. derselben Herde, welche unter Wahrung der Rassenangehörigkeit durch Nachzucht ergänzt wird, ein ziemlich konstanter chemischer Charakter beizumessen ist. — *Versuche a. mit einer neuen Ludloff'schen Handmilchzentrifuge, b. mit der grofsen Flensburger Patent-Balance-*

zentrifuge A für Kraftbetrieb. Diese Verss. sind im „Landwirt“ 1895 Nr. 32 veröffentlicht. — Schliefslich werden noch Verss. mit drei Viktoria-Handseparatoren verschiedener Gröfse mitgeteilt. (Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

G. Coronedi sen., *Über die Pettenkofer'sche Reaktion in der Galle des Meerschweinchens.* Durch sorgfältige Unters. der Gallen von 13 Meerschweinchen stellt Vf. im Gegensatze zu anderen Autoren fest, dafs auch die Meerschweinchengalle die echte Pettenkofer'sche Rk. giebt. (Annali Chim. Farm. **22**. 337—40. August. Florenz. Lab. di Materia Medica e Farmacologica sperim. del R. Istit. di Studî sup. [Prof. G. BUFALINI].) FROMM.

Arthur Bornträger, *Über den Einfluſs der Gegenwart der Bleiacetate auf das Ergebnis der Bestimmung des Invertzuckers nach Fehling-Soxhlet.* Vf. bestätigt zunächst seine früheren Beobachtungen (vgl. **92**. II. 272) und stellt durch weitere Versuchsreihen fest, dafs bei Ggw. beträchtlicher Mengen neutralen oder basischen Bleiacetats sich durch FEHLING'sche Lsg. merklich weniger Zucker nachweisen läfst, als bei Abwesenheit jener Salze, gleichviel ob die FEHLING'sche Lsg. konz. od. verd. ist. Der Einfluſs der Bleisalze auf die Titration steigt, wenn sich die Verdünnung vermindert. Der Einfluſs der Bleisalze ist etwas gröfser, wenn die Invertzuckerlsg. 1%ig ist, also wenn sie nur 0,5%ig ist. (Staz. sperim. agric. ital. **28**. 449—60. 3/8. Portici. Gab. di Tecnol. der K. höh. Ackerbauschule.) FROMM.

J. Samelson, *Ein Beitrag zur Butteranalyse.* Die Unters. einer Butterprobe ergab folgendes Resultat: REICHERT-MEISSL'sche Zahl = 21,6 ccm; Verseifungszahl = 216,0, Jodzahl = 42,5, HEHNER's Zahl = 89,2. Die Probe wurde daraufhin beanstandet. Es gelang jedoch dem betreffenden Molkereibesitzer, einen absolut einwandsfreien Beweis für die Unverfälschtheit seiner Butter zu erbringen, indem er seine Kühe unter Aufsicht melken und eine amtlich verschlossene Milchprobe im SOXHLET'schen Laboratorium verbuttern und das so gewonnene Prod. untersuchen liefs, wobei ebenfalls obige anormale Werte erhalten wurden, ein Fall, der wohl selten vorkommen dürfte. (Chem.-Ztg. **19**. 1626. 11/9.) MEYER.

C. Liebermann und **P. Michaelis**, *Analysen alizaringefärbter Baumwollstoffe.* Die in früher (**95**. I. 184) besprochener Weise ausgeführten Analysen erstrecken sich auf Färbeproben, bei denen die auf dem Stoff befindlichen Beizen möglichst weit ausgefärbt u. das Seifen soweit eingeschränkt wurde, als noch brauchbare Farbtöne erzielt werden konnten. Krapprot wurde ohne Ölzusatz gefärbt und das Schönen mit Zinnsalz unterlassen; wie die Analyse zeigt, ist beim Seifen etwas Zinnsalz zugesetzt worden. Entsprechend dem veränderten und vereinfachten Prozefs zeigt die Analyse eine Erhöhung der Farbstoffmenge im Verhältnis zur Beize. Die in geringerer Menge als früher (**95**. I. 124) auf der Faser vorhandenen Fette rühren vom Seifen her. Der CaO-Gehalt zeigt sich wie früher.

2000 qcm Stoff: Tiefes Krapprot		Tiefes Violett		Tiefes Bordeaux	
	g		g		g
Alizarin für Rot	0,2794	Alizarin für Violett	1,0718	Alizarin	0,6210
Al_2O_3	0,0557	Fe_2O_3	0,2377	Cr_2O_3	0,3449
SnO_2	0,0108	CaO	0,1298	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	0,0638
CaO	0,0626	—	—	CaO	0,0939
Fetts. gebunden	0,0795	—	0,0574	—	0,0614
Fetts. ungebunden	0,0819	—	0,0514	—	0,1156

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2264—65. 16/9. [25/6.] Organ. Lab. d. Techn. Hochsch. Berlin.) SCHMITZ-DUMONT.

Litteratur.

Marchlewski, Dr. L., Die Chemie des Chlorophylls. 8°. IV. 82 SS. Mit 2 Tafeln. Hamburg und Leipzig 1895. Leopold Voss.

Dem schwierigen Studium des Chlorophylls wird durch diese umfassende Monographie ein wesentlich erleichterndes Hilfsmittel geboten. Es ist dem Vf. in dieser ersten Zusammenstellung eines sehr zerstreuten Materiales gelungen, aus den vorhandenen Arbeiten in objektiver Weise das wesentliche zu einem durchsichtigen Ganzen zu vereinen. Wie der Titel besagt, handelt es sich nur um die rein chemische Betrachtung des Chlorophylls unter Ausschluſs aller biologischen Prozesse. Im Anschluſs an den Abbau des Chlorophylls durch SS. einerseits u. Alkalien andererseits wird der vorhandene Stoff in den Abschnitten Chlorophyll, Chlorophyllan, Phylloxanthin, Phyllocyanin, Umwandlung des Phylloxanthins in Phyllocyanin; Alkachlorophyll, Phyllotoanin, Phylloporphyrin behandelt. Nach einer kritischen Schluſsbetrachtung des beigebrachten Materials unter dem Gesichtspunkt der Chlorophyllkonstitution wird anhangsweise noch Etiolin u. Carotin in den Hauptzügen charakterisiert. Ein reichhaltiges, chronologisch geordnetes Litteraturverzeichnis beschlieſst das empfehlenswerte Werk. Th.

Böckmann, Dr. Fr., Technischer Chemiker, Die explosiven Stoffe, ihre Geschichte, Fabrikation, Eigenschaften, Prüfung und praktische Anwendung in der Sprengtechnik. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. Mit 67 Abbild. 420 SS. Wien, Pest, Leipzig. A. Hartleben's Verlag.

Vf. giebt in leicht faſslicher Weise zunächst eine Klassifizierung der verschiedenen Sprengstoffe, widmet dann einen ausführlichen Abschnitt der Fabrikation des Schwarzpulvers mit einer detaillierten Beschreibung der modernen Apparatur und behandelt dann nach einem kurzen Abschnitt über die schwarzpulverähnlichen Mischungen die in der Sprengtechnik und Geschoſsfabrikation angewandten Nitroverbb. Besonders eingehend finden wir besprochen unter Heranziehung der einschlägigen Patentlitteratur die modernen rauchschwachen — sogen. rauchlosen Pulver und die Pikratpulver (Melinit etc.) Dankenswert ist, daſs Vf. auch bisher nicht in der Technik verwendete Körper, wie Diazoverbb., Stickstoffwasserstoffs. etc. einer kurzen Besprechung unterzieht. Der Tendenz der Hartleben'schen chemisch-technischen Bibliothek gemäſs wird das Werk dem angehenden Fachmann u. dem Nichtfachmann zur Orientierung auf diesem Gebiet der chemischen Technik gute Dienste leisten und bei der klaren und anziehenden Behandlung des Gegenstandes mit Vergnügen zur Hand genommen werden. Y.

Meyer, Dr. A., o. ö. Professor der Botanik an der Universität Marburg, Untersuchungen über die Stärkekörner. Mit 9 Tafeln u. 99 in den Text gedruckten Abbildungen. gr. 8°. XVI. u. 318 SS. Jena 1895. Gustav Fischer. Preis 20 M.

Das eigentliche Ziel der hier niedergelegten Unterss. ist nicht bloſs die Schaffung einer einheitlichen, die biologischen Erscheinungen der Stärkekörner erklärenden Theorie, sondern in erster Linie die kritische Entwicklung derselben im Zusammenhang mit den physikalischen und chemischen Thatsachen. Im Abschnitt I. werden die chemischen Bestandteile des Stärkekornes, deren Umwandlungsprodd., gegenseitige Beziehungen, die Diastase und ihre Einw. auf vorerwähnte Substanzen behandelt. Darauf folgt in Abschnitt II. Erörterung der physikalischen Erscheinung am Stärkekorn, welche entgegen Nägeli's Theorie vom Intussusceptionswachstum der Stärkekörner zu dem Resultat führen, daſs die Stärkekörner wirkliche Sphärokrystalle sind. Die von anderen Sphärokrystallen abweichende Erscheinung der Lösungsquellung derselben reiht sich als Bildung einer amylosigen Wasserlösung, deren Natur in I. klargelegt, zwanglos unter die Lösungsvorgänge der Sphärokrystalle. Mit einer gründlichen Kritik der bisher vorhandenen verschiedenen Ansichten über Struktur und Wachstum der Stärkekörner schlieſst dieser Abschnitt. Abschnitt III. behandelt die Biologie der Stärkekörner. Hier wird gezeigt, wie das Wachstum des in eine sehr zähflüssige, zeitweise sehr diastasereiche Substanz, in das als Mutterlauge des Sphärokrystalls anzusehende Stroma des Chromatophors eingebetteten Stärkekorns, wie die Schichten-, Riſs- und Kanalbildung, die Auflösungs- u. Neubildungserscheinungen, sowie die besonderen Formen des Stärkekornes sich aus Struktur u.

Biologie der umgebenden Organe ableiten. Der folgende Abschnitt bringt sechs biologische Monographien typischer Stärkekörner, welche das Vorhergesagte in vielen Einzelheiten dem Verständnis noch weiter erschliefsen. Der letzte Abschnitt behandelt das Stärkekorn als Bestandteil des lebenden Protoplasten, als einen Spiegel für alle Lebensvorgänge des pflanzlichen Organismus.

Vf. hat in sorgfältigster Weise das vorhandene Versuchsmaterial vielseitig nachgeprüft und in jedem Kapitel durch neue Experimentalforschungen vervollständigt, so dafs das Werk, abgesehen von den Resultaten, auch durch seine experimentellen Einzelheiten für Mikroskopie und Physiologie von Wert ist. Die zahlreichen Abbildungen sind in ihrer klaren Ausführung eine treffliche Hilfe für den mit botanischen und krystallographischen Gegenständen weniger vertrauten Leser. Th.

Patente.

Goerlich & Wichmann, Hamburg, *Darstellung von Ferrocyanalkalien aus Rhodanalkalien unter gleichzeitiger Gewinnung von Schwefel und Schwefelalkali, bezw. Alkalicarbonat.* Bei der bekannten Herstellung von Ferrocyanalkali aus Rhodanalkalien durch Schm. mit Eisen können nach dem Auslaugen der Schmelze nennenswerte Mengen freien Schwefels nicht gewonnen werden, der verwitterte Rückstand ist vielmehr nahezu wertlos. Nach vorliegender Erfindung wird daher die Schmelze zunächst der Einw. von Luft und Kohlens. ausgesetzt, wobei folgende Rk. stattfindet:

$$2(6\,KCN.6\,FeS) + 17\,O + 21\,H_2O + 2\,CO_2 = 2[K_4Fe(CN)_6 + 3\,H_2O] + 2\,K_2CO_3 + 5\,Fe_2(OH)_6 + 12\,S.$$

Die Gewinnung von Alkalicarbonat statt der Schwefelverb. ist als ein weiterer Vorteil anzusehen. Das Carbonat, wie der Schwefel werden nach bekannten Methoden aus der Schmelze extrahiert. (Patentbl. **16**. 603. DRP. 82 081. 5/8. 94.)

J. F. G. Hornig, Dresden, *Darstellung der Cyanide der Alkali-, bez. Erdalkalimetalle.* Bei der Herstellung von Cyaniden durch Schmelzen kohlenstoff- und stickstoffhaltiger Substanzen mit Alkalien ist es nicht zu vermeiden, dafs das erhaltene Produkt mehr oder weniger mit den Ausgangsmaterialien oder deren Zersetzungsprodukten verunreinigt ist. Dies soll nach vorliegender Erfindung dadurch vermieden werden, dafs in einem Ofen Dämpfe der betreffenden Metalle erzeugt und in einen von ihm abgesonderten Raum mit den vergasten Stickstoff- und Kohlenstoffverbindungen behufs gegenseitiger Einw. zusammengebracht werden. Die gebildeten Cyanide sind mithin von nicht flüchtigen Verunreinigungen frei. (Patentbl. **16**. 633. DRP. 81 769. 6/4. 94.)

L. Lederer, München, *Darstellung von Phenoxacet-p-amidophenolderivaten.* Phenoxacetsäure, bezw. Derivate derselben werden mit p-Amidophenol oder dessen Äthern in molekularen Mengen erhitzt. Dargestellt wurden so: Phenoxacet-p-amidophenol (F. 158—159°), Phenoxacet-p-anisidid (F. 135—136°), Phenoxacet-p-phenetidid (F. 130 bis 131°), o-Kresoxacet-p-phenetidid (F. 112—113°), m-Kresoxacet-p-phenetidid (F. 124 bis 125°), p-Kresoxacet-p-phenetidid (F. 133—134°) und Guajakoxacet-p-phenetidid (F. 103—104°). Die Anilidderivate der Phenoxacetsäuren sind gut krystallisierende, in W. unl. Substanzen, die durch SS. und Alkalien in ihre Komponenten zerlegt werden; ihnen kommt eine hervorragend therapeutische Wirkung zu. (Patentbl. **16**. 588. DRP. 82 105. 12/8. 94.)

E. Täuber, Berlin, *Darstellung von p-Amidophenol durch Reduktion von p-Dioxyazobenzol.* Die bisher bekannten Methoden zur Gewinnung von p-Amidophenol bestehen 1. in der Reduktion von p-Nitrophenol, 2. in der Spaltung verschiedener unsymmetrischer Azoverbindungen, die aus Diazoverbindungen einer- und Phenol andererseits dargestellt sind. Das neue Verfahren besteht in der reduzierenden Spaltung des p-Dioxyazobenzols, welches man leicht aus der p-Oxyazobenzol-p-sulfosäure durch Kalischmelze erhält. Die Reduktion kann sowohl in saurer Lösung mit Zinnsalz, als auch in alkalischer Lösung mit Zinkstaub und Natronlauge ausgeführt werden. Gegenüber dem ersten (Nitrophenol-) Verfahren sind die Vorzüge dieses

Verfahrens folgende: a. Das Verfahren ist unabhängig von der Fabrikation des o-Nitrophenols, b. reines p-Dioxyazobenzol ist billiger herstellbar als reines p-Nitrophenol, selbst wenn für o-Nitrophenol genügender Absatz vorhanden ist, c. zur Darstellung von p-Amidophenol aus p-Dioxyazobenzol braucht man nur $^1/_2$ soviel Reduktionsmittel wie zur Darstellung aus p-Nitrophenol. — Gegenüber dem zweiten Verfahren: a. mit Hilfe von 1 Mol. Natriumnitrit erhält man 2 Mol. p-Amidophenol, nach dem in Vergleich zu ziehenden älteren Verfahren dagegen nur 1 Mol. p-Amidophenol, b. man braucht nur halb soviel Reduktionsmittel wie nach dem älteren Verf., c. die Trennung des p-Amidophenols von einem anderen Amin fällt weg. (Patentbl. **16**. 633. DRP. 82 426. 19/6. 94.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Derivaten des Amidophenols.* Das im Hauptpatent beschriebene u. in den Zus.-Pat. Nr. 77 806 u. Nr. 79 865 auf die Nitrocarbonsäuren u. deren Ester ausgedehnte Verf. der elektrolytischen Reduktion läfst sich auch auf ungesättigte SS., wie Nitrozimmtss., anwenden. Aus der o-Nitrozimmts. und deren Ester wurden auf diese Weise die Amidooxyzimmts. und deren Ester dargestellt. Unterwirft man die m-Nitrozimmts. derselben Rk., so bildet sich unter Wasserabspaltung aus der zunächst entstehenden m-Amido-o-oxyzimmts. das Amidocumarin. (Patentbl. **16**. 633. DRP. 82 445. 10/7. 94. — VII. Zus.-Pat. zu 75 260. 7/2. 93; vgl. C. **94**. II. 639 und VI. Zus.-Pat. zu 81 625 vgl. C. 700.)

H. Baum, Manchester, *Darstellung von Dioxybenzaldehyden aus Monooxybenzaldehyden.* Die Dioxybenzaldehyde sind bis jetzt nur durch die Chloroformrk. aus den Dioxybenzolen hergestellt worden, wobei sich sehr unbefriedigende Resultate ergaben. Nach vorliegender Erfindung sollen sie in guter Ausbeute durch Erhitzen der Monohalogenoxybenzaldehyde mit Natron, Kali, den Hydraten der Erdalkalien oder den Metallhydroxyden bei Ggw. von Lösungsmitteln (W. oder Spiritus) mit oder ohne Druck bei 150—220° erhalten werden. Brom-p- und Brom-m-oxybenzaldehyd liefern auf diese Weise den Protokatechualdehyd; aus Bromsalicylaldehyd wird ein neuer Dioxybenzaldehyd als ein zäher, gelber und in W. mit gelber Farbe sich l. Sirup erhalten. (Patentbl. **16**. 588. DRP. 82 078. 3/5. 94.)

A. Einhorn, München, *Darstellung von Hexahydrobenzoësäure und Derivaten derselben.* Während es bisher nur gelungen ist, Amidoderivate des Naphtalins, nicht aber solche des Benzols zu hydrieren, hat der Erfinder festgestellt, dafs das gleichzeitige Vorhandensein einer Amidogruppe, wenn auch durch Alkyle substituiert, und eines Carboxyls die Hydrierung ermöglicht, dafs man also zu Hydrobenzolderivaten gelangt, wenn man Amidocarbonss. der Einw. von Natrium in alkoholischer Lsg. unterwirft. Als Reduktionsprodd. der Amidocarbons. erhält man neben deren Hexahydroderivaten auch Hexahydrobenzoës., es wird also die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzt. Das salzsaure Salz der Hexahydroanthranils. (aus Anthranils.) krystallisiert aus absolutem Alkohol in weifsen Krystallnadeln vom F. 203—204°; der Hexahydroanthranilsäureäthylester ist ein unter 40 mm Druck bei 148—151° siedendes Öl von basischer Natur. Die p-Amidohexahydrobenzoës. (aus p-Amidobenzoës.) bildet bei 303—304° schm. Blättchen; das bromwasserstoffsaure Salz des Äthylesters schm. unscharf bei 152—155°. Die Hexahydrodimethyl-p-amidobenzoës. (aus p-Dimethylamidobenzoës.) krystallisiert aus einem Gemisch von A. u. Essigäther in glasglänzenden Prismen oder viereckigen Blättchen, die bei 95° erweichen, bei ca. 130° abermals fest werden und schliefslich bei 219—220° wieder schmelzen. Die Hexahydroderivate sollen für pharmazeutische Zwecke Verwendung finden. (Patentbl. **16**. 633. DRP. 82 441. 6/4. 94.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung von Dichlortolidin.* Durch Chlorieren von o-Nitrotoluol entsteht ein Chlornitrotoluol vom K. 243°, welches durch alk. Reduktion und Umlagerung der gebildeten Hydrazoverb. mittels SS. in ein Dichlortolidin übergeht, welches sich zur Darst. von echten Azofarbstoffen eignet. Das so erhaltene Dichlortolidin bildet, aus Bzl. krystallisiert, hellbraun gefärbte, bei 202° schm. Krystalle, in W. fast unl., ll. in A., Chlf., Bzl. und Ä. Das salzsaure Salz ist in W. zl., in Salzs. swl. und bildet weifse, nadelförmige Krystalle. (Patentbl. **16**. 588. DRP. 82 140. 19/7. 94.)

Gesellschaft für chemische Industrie, Basel, *Darstellung von Oxyl... der Triphenylmethanreihe.* Nach dem Patent Nr. 46 384 können zur Darstellung Oxyleukobasen der Triphenylmethanreihe zwei Methoden angewendet werden. eine beruht auf der Ersetzung der Amidogruppe in gewissen m-Amidoleukobasen Malachitgrünreihe, die andere auf der Überführung des m-Amidobenzaldehyds mi der Diazork. in m-Oxybenzaldehyd und Kondensation des letzteren mit tertiären matischen Aminen. Beide Verff. haben zum Ausgangsprod. m-Nitrobenzaldehyd, hat sich nun gezeigt, dafs diese Oxyleukobasen sich in einfacherer Weise auf Wege der Alkalischmelze aus den entsprechenden Leukosulfoss. darstellen l Als Ausgangsmaterialien werden vornehmlich solche Leukosulfoss. der Tri methanreihe verwendet, welche bei der Kondensation der Benzaldehydmonosulfo mit sekundären und tertiären aromatischen Aminen erhalten werden können, f die Leukomono- u. -disulfoss., welche bei der Kondensation von Tetramethyldi benzhydrol oder von Leukauramin mit Benzolmonosulfos., Toluol-o- u. -p-sulfo Xylolsulfos. und den Disulfoss. des Naphtalins in konz. Schwefels. entstehen. Anwendung von Disulfoss. kann die Schmelze so geleitet werden, dafs durch mination von nur einer Sulfogruppe Oxyleukosulfoss. oder durch Abspaltung Sulfogruppen Dioxyleukobasen gebildet werden. Die Oxyleukokörper bilden volle Ausgangsmaterialien für die Herstellung blauer und grüner Farbstoffe der phenylmethanreihe. (Patentbl. **16**. 604. DRP. 82 223. 9/11. 94.)

Kalle & Co., *Darstellung der α_1-α_4-Dioxynaphtalin-β_2-sulfosäure.* Im Gegen zu der α_1-Naphtol-β_2-α_4-disulfos. liefert die α_1-Naphtol-β_2-α_4-disulfos. beim Ver mit Alkali glatt die α_1-α_4-Dioxynaphtalin-β_2-sulfos. Die α_1-Naphtol-β_2-α_4-di ist Gegenstand des Patentes Nr. 82 563 (vergl. nachstehend); das Verschmelzen schieht in offenen oder geschlossenen Gefäfsen bei 160—220°. (Patentbl. 16. DRP. 82 422. 1/2. 94.)

Kalle & Co., *Darstellung von α_1-Naphtol-β_2-α_4-disulfosäure.* Wenn man α_1-Naphtylamin-α_2-β_2-α_4-trisulfosäure, welche man aus der α_1-α_2-Naphtalindisu durch Sulfurieren, Nitrieren und Reduzieren erhalten kann, mit W. oder noch b mit verd. SS. unter Druck erhitzt, so entsteht eine α-Naphtoldisulfosäure. Diese sich als identisch mit derjenigen S. erwiesen, die gebildet wird, wenn die Diazo der im Patent Nr. 75 084 beschriebenen α_1-Naphtylamin-β_2-α_4-disulfosäure d kochendes W. zers. wird. Somit ist ihre Konstitution festgestellt.

Durch Kombination der S. mit Tetrazoverbb. erhält man wertvolle violette blaue Farbstoffe. (Patentbl. **16**. 620. DRP. 82 563. 29/11. 93.)

O. Helmers, Hamburg, *Trennung der Tumenole und sulfonierten Harzöle Sulfone und Sulfonsäuren.* Wie in den Patentschriften Nr. 56 401 und Nr. 65 angegeben ist, bestehen die als Tumenole u. sulfonierte Harzöle bezeichneten, d Einw. von Schwefels. auf schwefelfreie Mineralöle und Harzöle gewonnenen Pr aus zwei Arten von Verbb., aus in W. l. Sulfoss. und in W. unl. Sulfoss. letztere sich bei Ggw. der Sulfoss. auch in W. l., werden die Körper mittels A Bzl. voneinander getrennt. Es hat sich indessen gezeigt, dafs diese Trennung hinreichende ist. Deshalb sollen die durch Einw. von Schwefels. auf die gen Öle erhältlichen Reaktionsprodd. nach ihrer Neutralisation mit einem Alkali Anwendung des in der Patentschrift Nr. 76 128 beschriebenen Verf. mit A. behan werden, in welchem sich die an u. für sich in W. l. Prodd. l., während alle s in W. unl. Körper auch in A. unl. sind. (Patentbl. **16**. 587. DRP. 82 075. 14/12.

H. Loesner, Leipzig, *Isolierung von Chlor aus Gasgemischen.* Das chlorhal Gasgemenge wird durch flüssige organische Körper geleitet, welche bei gewöhnlich Druck u. gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur von Chlor nicht angegr werden, und aus diesen Lsgg. das Chlor durch Erwärmen oder Druckvermind wieder abgeschieden. Als hierzu geeignet wurden befunden Nitrobenzol, o-N toluol, Nitroxylol, Nitrocumol, Chlorbenzol, Chlortoluol, Brombenzol, Brom Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, flüssige Paraffine, Monochloressigsäureäthyl o-Nitrotoluol z. B. absorbiert bei gewöhnlichem Druck bis zu 11% Chlor und es bei höherer Temperatur oder Druckverminderung wieder ab. (Patentbl. 16. DRP. 82 437. 13/12. 94.)

Schlufs der Redaktion: den 24. Sept. 1895.

Chemisches Central-Blatt.

95 Band II. Nr. 16. 16. Oktober.

Apparate.

L. L. de Koninck, *Über einen neuen Extraktionsapparat.* Der Apparat besteht en vier Teilen *A*, *B*, *C*, *D* und einem Reagensglase *E* (s. Fig. 64) das Kölbchen thält das Lösungsmittel. Am Halse ist eine ringförmige, zur Aufnahme von ksilber bestimmte Rinne angeschmolzen, oder man stellt sie mittels einer Glas-Metallröhre her — wie in *A'* angedeutet —, welche man am Halse des Kolbens s eines Korkes befestigt. Der Kolben muſs am Halse glatt abgeschnitten sein.

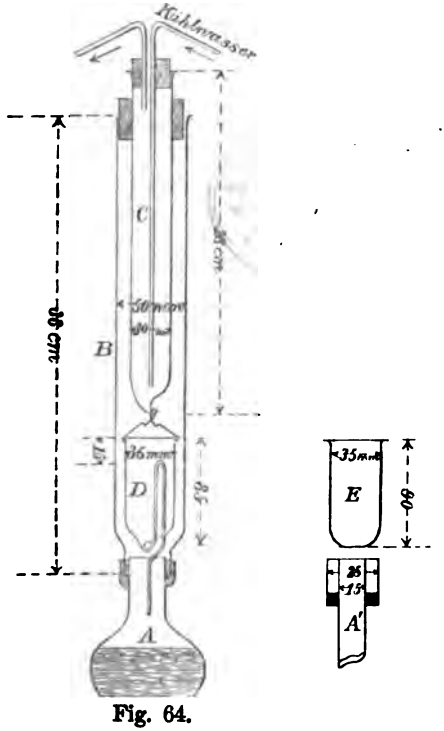


Fig. 64.

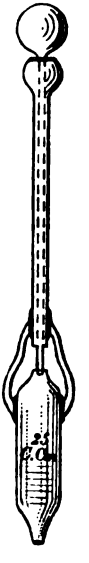


Fig. 65.

as Quecksilber taucht die weite Röhre *B*, in welcher der Kühler *C*, wie Figur , festgehalten wird. Letzterer endigt unten in einen Haken, an welchem der aktionsapparat *D* — in bekannter Weise mit Rückfluſsheber versehen — aufge-t ist. Die Wirkungsweise des Apparates ist leicht ersichtlich. Die aus *A* em-eigenden Dämpfe umspielen das Extraktionsgefäſs, kondensieren sich dann am er *C* (die emporgetriebene Luft entweicht durch eine Öffnung in dem *B* ver-leſsenden Kork), und die kondensierte Fl. tropft dann in das Extraktionsgefäſs, welchem sie durch den Heber nach *A* zurückgelangt. Ist die Extraktion beendigt,

[illegible] heraus und ersetzt es durch *E*; durch weiteres Erwärmen des [illegible] dann in *E* die ganze Menge des Lösungsmittels sammeln, ohne [illegible] Destillationsapparat anwenden zu müssen. (Chem.-Ztg. **19**. 1657. 14/9. [illegible] Lab. d. Univ.) MEYER.

Oscar Bock, *Neue Ventilpipette.* Die Pipette Vfs. (Fig. 65) ist ein Stechheber, [illegible] vollständiger oder partieller mechanischer Füllung und Entleerung mit [illegible] durch den Daumen oder Zeigefinger leicht zu bewegenden Stabventil versehen [illegible] Der eigentliche Pipettenkörper ist durch drei Arme derart mit einem Rohr verb., [illegible] zwischen der unteren Rohrmündung und dem Pipettenkörper ein freier Raum [illegible]. Das Rohr ist oben kugelförmig erweitert und dient zur Aufnahme eines an [illegible] oberen Ende mit Kugel, Platte u. dgl. versehenen Stabes, der unten in einen Vertikalkegel ausläuft und in einen Ventilsitz der Pipette paſst. Beim Gebrauch drückt man mit Daumen oder Zeigefinger gegen den Ventilrohrwulst, taucht die Pipette in die Fl. u. läſst die Ventilstange auf den Ventilsitz heruntersinken, wenn die Pipette bis zur gewünschten Marke gefüllt ist. Durch schnelles Lüften der Stange kann man auch Tropfen entleeren. Der Ventilstab wird auch aus Al oder Hartgummi hergestellt. — Deutsche Reichsgesetzmarke ist angemeldet. (Z. Anal. Chem. **34**. 132—33. [24/6.] Kiel.) HEFELMANN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

P. Walden, *Über optisch aktive Derivate der Phenylessigsäure und über optische Superposition.* Es wurde die Drehung der folgenden Substanzen im flüssigen reinen Zustande oder in Lsgg. festgestellt, und die beobachtete Drehung wurde mit der auf Grund der Regel von GUYE berechneten verglichen. Als +0 u. —0 sind berechnete Drehungen angeführt, welche nach GUYE's Regel nur einen geringen positiven oder negativen Wert haben dürften. In fast allen Fällen widerspricht die Beobachtung den Folgerungen aus der Regel von GUYE.

	Gefundene Drehung $[\alpha]_D$	Berechnete Drehungsrichtung
Mandelsäure	—153,1	—
Mandelsäureamid	— 66,7	—
Mandelsäuremethylester	—214,1	—
Mandelsäureäthylester	—123,12	—0
Mandelsäureisobutylester	—100,73	+
Mandelsäureamylester	— 96,46	+
Acetylmandelsäuremethylester	—146,37	0
Propionylmandelsäuremethylester	—135,5	+0
Propionylmandelsäureäthylester	—113,7	0
Valerylmandelsäureäthylester	— 97,06	—0
Acetylmandelsäure	—156,4	+
Phenylchloressigsäure	+132,1	—
Phenylchloressigsäurechlorid	+158,33	—0
Phenylchloressigsäuremethylester	+107,55	—
Phenylchloressigsäureäthylester	+ 25,19	—0
Phenylchloressigsäurepropylester	+ 23,94	+
Phenylchloressigsäureamylester	+ 23,3	+
Phenylbromessigsäure	+ 45,4	—0
Phenylbromessigsäuremethylester	+ 29,82	—0
Phenylbromessigsäureäthylester	+ 16,56	—0
Phenylbromessigsäureisobutylester	+ 9,77	—0
Phenylbromessigsäurebromid	+ 44,53	—0

Bei Mandelsäureäthylester und bei einigen anderen Verbb. ergaben sich sehr erhebliche Unterschiede zwischen der im überschmolzenen Zustande gefundenen und den in verschiedenen Lsgg. gefundenen Drehungen. Dieselben betrugen —126,4 bis —128,4 in Chlf. —87,1 bis —90,62 in Aceton, —180,0 in CS_2 u. —123,12 im überschmolzenen Zustande. Das Molekulargewicht in Aceton und in CS_2 war nach der Siedepunktserhöhung normal.

Wenn in einer aktiven Verb. zwei oder mehr aktive Radikale vorhanden sind, so findet eine Addition oder Subtraktion der optischen Wirkungen der asymmetrischen Kohlenstoffatome statt. Es folgt dies daraus, daſs die Drehung des Links-Milchsäure-l-amylesters (—3,93) angenähert gleich der Summe der Drehungen von Links-Milchsäure-i-amylester (—6,38) und i-Milchsäureamylester (+2,64) ist. Ähnliches hat für die je drei Mandelsäureamylester, Phenylchloressigsäureamylester, Äpfelsäurediamylester, Chlorbernsteinsäurediamylester und Weinsäurediamylester Geltung. (Z. Physik. Chem. **17**. 705—24. Riga. Polytechnikum.) BODLÄNDER.

A. Ladenburg, *Über Racemie und über Wärmestörungen beim Vermischen von Flüssigkeiten.* Der Vf. hat früher beim Vermischen der aktiven flüssigen Coniine eine Temperaturerniedrigung beobachtet, ohne daſs sich die Dichte der Flüssigkeit änderte, und hat hieraus geschlossen, daſs das synthetische inaktive Coniin eine racemische Verbindung sei. Die Berechtigung dieses Schlusses hat E. FISCHER (S. 39) bestritten und dabei auf Versuche von BOUSSY u. BUIGNET hingewiesen, bei denen eine starke Wärmetönung beim Vermischen von Fll. auftrat, die nicht miteinander reagieren können. In diesen Fällen fand aber immer eine Änderung der Dichte beim Vermischen statt. Der Vf. fand, daſs beim Vermischen nicht reagierender Stoffe keine merkliche Temperaturänderung erfolgt, sofern keine Kontraktion oder Ausdehnung eintritt. Dies ergab sich in Verss. mit folgenden Flüssigkeitspaaren: Methylalkohol u. Äthylalkohol, Isobutylalkohol und Amylalkohol, Isobutylformiat u. Isoamylformiat, Isobutylacetat und Normalpropylacetat, Xylol und Toluol, m- u. p-Xylol, Buttersäure u. Isobuttersäure. Eine Dilatation fand bei Mischung von Toluol mit Bzl. und von Xylol mit Bzl. statt, u. hierbei erfolgte eine merkliche Abkühlung durch die Vermischung. Ä. und Chlf. kontrahieren sich bei der Vermischung beträchtlich u. erwärmen sich dabei um 12,7°. d- u. l-Limonen erfahren bei der Vermischung nur eine minimale Erwärmung, woraus folgt, daſs Dipenten ein i-Limonen ist. Die Lsgg. von d- u. l-Limonentetrabromid in Essigester erwärmen sich bei der Vermischung beträchtlich; indessen rührt diese Temperaturerhöhung hauptsächlich von der Ausscheidung des wl. Dipententetrabromids her. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1991—95. 16/9.) BODLÄNDER.

A. Ladenburg, *Über molekulare Symmetrie und Asymmetrie.* Der Vf. zeigt an dem Beispiel der *Diaxipiperazine* $PN<^{CO.CHR}_{CHR.CO}>NP$, daſs, abgesehen von der Cis-transisomerie, jede der beiden Isomeren keine Symmetrieebene besitzt, aber doch mit ihrem Spiegelbild identisch ist. Das Molekül zeigt also keine Enantiomorphie, wiewohl es keine Symmetrieebene besitzt. Die Moleküle besitzen aber eine Pseudosymmetrieebene von der Beschaffenheit, daſs sie das Molekül in zwei Hälften teilt, deren eine durch Drehung zum Spiegelbild der anderen wird. Auch Moleküle, die eine Pseudosymmetrieebene besitzen, sind mit ihrem Spiegelbild identisch. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1995—97. 16/9.) BODLÄNDER.

Th. Salzer, *Über das Krystallwasser.* Der Vf. hat früher (1886) Regeln über die Beziehungen zwischen Krystallwassergehalt u. Struktur der Salze aufgestellt. Es soll das Halhydratwasser gewisse Spannungen im Molekül ausgleichen, welche die Salzbildung unmöglich machen würden, das Krystallwasser aber solche Spannungen, welche die Krystallbildung verhindern würden. Es werden mehrere Beispiele zum

Belege einer neuen Regel aufgestellt, nach welcher die Zahl der Wassermoleküle in den Kalksalzen zweibasischer SS. mit der Entfernung der beiden Carboxyle von einander wächst. Es ergiebt sich das daraus, dafs das Oxalat ein, das Malonat zwei, das Succinat drei, das Glutarat vier Moleküle W. bindet. Das Adipinat und das Pimelinat haben nur ein Molekül W., was mit der auch anderweitig nachgewiesenen engen Lagerung der Carboxylgruppen zusammenhängt. Auch an den Kalksalzen einbasischer, aromatischer und aliphatischer SS. läfst sich der Einfluſs der räumlichen Entfernung der Carboxylgruppen nachweisen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2033—36. Worms. 16/9.) BODLÄNDER.

C. Hoitsema, *Das Gleichgewicht im System HgO—SO_3—H_2O.* Der Vf. verteidigt mit Gründen der Zweckmäfsigkeit die Wahl des dualistischen Schemas für die Darst. der Gleichgewichte zwischen W., SS., neutralen, basischen, sauren und Pyrosalzen; auch wenn die S. sauerstofffrei ist, kann man das Gleichgewicht graphisch nach einem ähnlichen Schema darstellen. Es wurde unters., welche neutralen und sauren Sulfate des Quecksilbers mit wss. H_2SO_4 verschiedener Konzentration bei 25 u. 50° im Gleichgewicht stehen, u. die Resultate werden graphisch u. mit Berücksichtigung der Phasenregel dargestellt. Das am meisten basische Salz $3\,HgO.SO_3$, Turpethum minerale, hat bei 25° eine steigende Löslichkeit bei steigender Konzentration der H_2SO_4, bis bei einem Gehalt der Lsg. von 93,7 Mol. H_2O, 4,3 Mol. H_2SO_4 u. 2 Mol. HgO das Maximum der Löslichkeit erreicht wird, und neben dem Salz $3\,HgOSO_3$ das Salz $3\,HgO.2\,SO_3.2\,H_2O$ auftritt, welches farblose, monokline Krystalle bildet. Die Löslichkeit dieses Salzes ändert sich fast gar nicht bei zunehmendem Schwefelsäuregehalt. Die Lsg. enthält von 93,7 bis 91,3 Mol. W. und 4,3 bis 6,54 Mol. SO_3 nahezu konstant 2 Mol. HgO. Bei weiterer Zunahme der Konzentration der S. tritt das Salz $HgO.SO_3.H_2O$ auf, welches rhombisch krystallisiert. Dessen Löslichkeit sinkt kontinuierlich mit steigendem SO_3-Gehalt, bis bei 90,5 Mol. H_2O, 9 Mol. SO_3 und 0,5 Mol. HgO das wasserfreie $HgSO_4$ auftritt, dessen Löslichkeit bei steigendem SO_3-Gehalt weiter abnimmt, so dafs bei den höchsten Konzentrationen an SO_3 nur noch Spuren von HgO in der Lsg. vorhanden sind. Ähnlich sind die Gleichgewichtszustände bei 50°, nur fällt hier das Salz $HgO.SO_3.H_2O$ aus. (Z. Physik. Chem. **17**. 650—77. Lab. von ROOZEBOOM.) BODLÄNDER.

G. Tammann, *Über den Einfluſs des Drucks auf das elektrische Leitvermögen von Lösungen.* Das Leitvermögen einer Lsg. wird bei Erhöhung des äufseren Drucks eine Veränderung aus drei Ursachen erfahren. Es wird das Volum der Lsg. verkleinert und hierdurch die Zahl der Ionen in der Volumeinheit vermehrt. Es wird ferner die Viskosität der Lsgg. und damit die Ionenreibung verändert, und es wird endlich der Dissociationsgrad des gelösten Stoffes durch den Druck geändert. Über die Veränderung der Viskosität von Chlornatriumlösungen geben Versuche von COHEN (1892) Aufschluſs. Die Dissociation schwacher und mittelstarker Säuren wird, wie aus Versuchen des Vf. (**95** I. 583) folgt, durch Druckzunahme erheblich vermehrt, während die Dissociation starker Säuren kaum verändert wird. Der Gesamteinfluſs des Druckes auf das Leitungsvermögen läfst sich aus Versuchen von RÖNTGEN und von FANJUNG erkennen. Derselbe steht im Einklang mit den Folgerungen, die sich aus des Verfassers Annahme ziehen lassen, dafs wenn durch Vermehrung des äufseren Druckes auf einer Lsg., deren Binnendruck gleich dem einer anderen Lsg. verschiedener Konzentration gemacht wird, gleichen Inkrementen des äufseren Drucks ein gleiches Inkrement des Leitvermögens entspricht. (Ztschr. Physik. Chem. **17**. 725—36.) BODLÄNDER.

M. Le Blanc, *Bemerkung zu Jahn und Schönrock's Abhandlung: Beiträge zur Thermodynamik der galvanischen Polarisation.* (Vgl. **95**. I. 581). Der Vf. hat selbst in seiner früheren Arbeit (**94**. I. 753) hervorgehoben, dafs schon unterhalb des Zer-

setzungspunktes einer Lsg. eine sehr geringfügige Zersetzung des gelösten Salzes eintrete. Als Zersetzungspunkt der Lsg. betrachtet der Vf. die Spannung, bei der die an beiden Elektroden neutral abgeschiedenen Prodd. das Maximum ihrer Konzentration erreicht haben; dieses Maximum wird bei der Elektrolyse von Silbernitrat an der Kathode weit eher erreicht als an der Anode. (Ztschr. Physik. Chem. **17**. 740—42.)
BODLÄNDER.

G. Bakker, *Zur Theorie der Gase und Flüssigkeiten.* Der Vf. weist auf thermodynamischem Wege nach, dafs sowohl das Gesetz von BOYLE, wie das von JOULE eine Folge des Gesetzes von GAY-LUSSAC ist. Das um die Stofsfunktion van der WAALS korrigierte BOYLE'sche Gesetz, das um das Kovolum korrigierte GAY-LUSSAC'sche Gesetz, das Gesetz von JOULE, das Gesetz, dafs die spezifische Wärme bei konstantem Druck, c_p, und bei konstantem Volum, c_v, Temperaturfunktionen sind, und das Gesetz, dafs $c_p - p_v$ eine Konstante ist, stehen in dem Verhältnis zu einander, dafs jedes derselben die vier übrigen zur Folge hat. (Ztschr. Physik. Chem. **17**. 678—88. SCHIEDAM).
BODLÄNDER.

Alexander Krakau, *Über die elektrische Leitungsfähigkeit des Palladiumwasserstoffes im Zusammenhange mit seiner Dissociationsspannung.* Palladiumdraht wurde elektrolytisch in einem Volameter mit Wasserstoff beladen, und die Menge des Wasserstoffes, welcher absorbiert war, wurde aus der Differenz des entwickelten Gases gegen das in einem gewöhnlichen Voltameter entwickelte festgestellt. Es ergab sich, dafs schon die ersten Mengen absorbierten Wasserstofs den Widerstand des Drahtes vermehrten, und dafs die Widerstandszunahme proportional dem Wasserstoffgehalt stieg, bis dieser 30 Volume betrug. Von da sank bei Zunahme des Wasserstoffgehalts der Widerstandszuwachs, und erst, als 50 Volume absorbiert waren, fing der Widerstandszuwachs an, proportional der Vermehrung des absorbierten Wasserstoffs zu steigen. Die Kurvenkrümmung zwischen 30 und 50 Volumen konnte am ehesten dadurch erklärt werden, dafs zunächst sich Wasserstoff im Palladium löst, ohne damit eine Verbindung zu geben. Erst nachdem die Menge des gelösten Wasserstoffs eine gewisse Grenze (40 Volume) erreicht hat, beginnt die Bildung der Verbindung Pd_2H, deren Menge dann proportional dem Wasserstoffgehalt steigt. Dafs diese Erklärung richtig sei, folgert der Vf. aus Messungen der Spannkraft des im Palladium gelösten Wasserstoffs. Dieselbe steigt nach dem HENRY'schen Gesetze, also proportional dem absorbierten Wasserstoff, bis 40 Volume absorbiert sind, und von da an bleibt die Spannung bei Zunahme des Wasserstoffgehaltes konstant. Der Widerstand des Palladiums wird anders beeinflufst durch den im Palladium als solcher gelösten Wasserstoff, als durch den in Form von Palladiumwasserstoff vorhandenen Wasserstoff. (Ztschr. Physik. Chem. **17**. 689—704. St. Petersburg. Lab. d. Kais. Akad. d. Wissensch.)
BODLÄNDER.

M. Bellati und **G. Lussana**, *Über die Änderung der Umwandlungstemperatur des Salpeters beim Zusatze anderer Nitrate.* Die Umwandlungstemperatur des rhombischen Kaliumnitrates in das rhomboëdrische wurde zu 127,76° bestimmt. Bei Zusatz von $^1/_2$ $TlNO_3$ sinkt sie um 0,4°, bei einem solchen von 2,5% $TlNO_3$ um 1,35°. Bei geringem $TlNO_3$-Gehalt erfolgt die Temperaturabnahme diesem proportional, bei gröfserem langsamer. Ähnlich die Temperatur erniedrigend wirkte ein Zusatz von $RbNO_3$, während die Versuche mit Cäsium-, Lithium- u. Natriumnitrat resultatlos blieben. Barium-, Strontium- u. Bleinitrat erhöhten die Umwandlungstemperatur, mit Silbernitrat aber wurden keine sicheren Ergebnisse erzielt. (Atti R. Istit. Veneto 1892. **2**. 995. [Padua]; Z. Krystall. **24**. 317—18. [Ref. BARTALINI.]) HAZARD.

Anorganische Chemie.

L. Brugnatelli, *Über die Krystallform des Kalium-p-toluolthiosulfonat.* $C_7H_7O_2SK + H_2O$. Die Verb. krystallisiert aus W. u. verd. A. Monoklin mit 0,8854 : 1,5436, ac = 60° 8′. Die Krystalle aus W. sind meist prismatisch, selten tafelig, wobei ($\bar{1}12$) fehlt oder abgerundet erscheint, die aus A. sind tafelig nach (001), wobei ($\bar{1}11$) fehlt und oft nach (001) verzwillingt. Farblos, durchsichtig, glasglänzend nach (001) vollkommen spaltbar. Die Verb. ist vollkommen der entsprechenden Na-Verb. isomorph, obwohl letztere $2H_2O$ enthält. (Giornale di Min., Crist. e Petr. d. Sanat. **3**. 54. [Rom]; Z. Krystall. **24**. 299—300. 1/3. [Ref. BARTALINI.].) HAZARD.

K. Elbs u. O. Schönherr, *Studien über die Bildung von Überschwefelsäure.* (Forts. zu **95**. I. 591.) Die Herstellung einer reinen, ziemlich konz. Lsg. der S. gelang in folgender Weise. Ein etwa 14 cm hoher Standcylinder ist mit einem gut eingeschliffenen dreifach durchbohrten Glasstopfen verschlossen, in dessen Durchbohrungen zwei in Glasröhren eingeschmolzene Platinelektroden u. ein Gasableitungsrohr luftdicht eingesetzt sind. In dem Cylinder befindet sich eine Thonzelle von solchen Dimensionen, daſs zwischen ihr, dem Cylinder u. dem Stopfen nur ein schmaler Raum verbleibt. In die Thonzelle ragt die aus einem gröſseren cylindrisch gebogenen Platinblech bestehende Kathode, während die Anode, ein etwa 2,5 qm Oberfläche besitzender Platindraht, die Zelle in mittlerer Höhe ringförmig umfaſst. Die Thonzelle ist bis nahe zum Rand mit 110 ccm 40%iger H_2SO_4, der äuſsere Raum mit 70 ccm 50%iger H_2SO_4 gefüllt, die Anode frisch ausgeglüht und das Ganze in einem gröſseren Gefäſs bis über den Deckel in zerstoſsenes Eis gebettet. Ein Strom von 3—2 Amp. lieferte bei Beginn 70%, nach 13-stündiger Elektrolyse noch 3% Stromausbeute, während das Gesamtergebnis 29,6% war. Die 58 ccm betragende Anoden-Fl. enthielt 12% H_2SO_4 u. 51% $H_2S_2O_8$. Durch Verreiben der Fl. bei 0° mit $BaCO_3$ wurde H_2SO_4 aus der Lsg. entfernt. Bei alkalimetrischer Bestimmung des Säuregehaltes mit Methylorange als Indikator darf dieser erst zugesetzt werden, wenn die S. zum gröſsten Teil gesättigt ist; anderenfalls wird der Indikator zerstört. Die Lsgg. der $H_2S_2O_8$ zwischen D. 1,0 u. 1,3 sind spezifisch leichter als die der H_2SO_4 von gleichem Gehalt. Bei Überschwefels. ist ziemlich beständig, bei Gegenwart gröſserer Mengen H_2SO_4 aber sie sich schnell, sehr rasch ist der Zerfall in höherer Temperatur besonders bei Gegenwart freier H_2SO_4. Die letzten Spuren der S. sind indeſs auch in stark saurer Lsg. sogar bei Gegenwart oxydierbarer Verbb. erst durch andauerndes Kochen zerstört. Die Oxydationswirkung auf Oxals. ist in saurer u. alkalischer Lsg. unvollkommen. In ausgedehnter Versuchsreihe wurde der Einfluſs von Sulfaten auf die Bildung der $H_2S_2O_8$ geprüft u. gefunden, daſs schon die Gegenwart geringer Mengen manch. Sulfate, besonders $(NH_4)_2SO_4$, K_2SO_4, $Al_2(SO_4)_3$ in noch unerklärbarer Weise die Entstehen der Überschwefels. begünstigen. Zusatz von 10 Teilen $Al_2(SO_4)_3$ auf 3 Teile H_2SO_4 erhöhte die Stromausbeute von 21,1 auf 41,6%. Die Sulfate von Mn, Co, Cr wirkten nicht fördernd; es trat Oxydation derselben zu Mangani- u. Kobaltsulfat, bzw. zu CrO_3 ein. Gleichfalls günstig wirkt HCl, so wurde in einer Schwefel. durch Zusatz eines Tropfens konz. HCl die Stromausbeute von 43,9 auf 69% gesteigert. Geringe Mengen HNO_3 sind ohne Einfluſs. Die Oberfläche der Platinanode wirkt insofern eigentümlich, als eine glatte Oberfläche günstig, eine rauhe nachteilig ist, weshalb diese Elektrode vor jedem Versuch auszuglühen ist. Das allein praktische Ausgangsmaterial für andere Verbb. der $H_2S_2O_8$ ist das Ammoniumsalz; SCHOOP's durch Pb-Acetat aus NH_4SO_4-Lsg. gefällte Salz ist nicht Persulfat, sondern $PbSO_4$, die reine NH_4SO_4 giebt mit Pb-Acetat keinen Nd. (Ztschr. Elektrotechn. u. Elektrochemie **1895**. 245—52. 20/9. [Juli] Gieſsen.) SCHMITZ-DUMONT.

F. A. Gooch u. **W. G. Reynolds**, *Die Reduktion der Säuren des Selens durch Jodwasserstoff.* MUTHMANN und SCHÄFER (**93.** II. 9) haben zur maßanalytischen Bestimmung des Selens selenige S. durch Jodwasserstoff reduziert und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat gemessen. Die Methode giebt keine scharfe Endrk., weil dieselbe durch das suspendierte Selen verdeckt wird. Filtriert man die Lsg. von dem Selen durch eine dicke Asbestschicht an der Luftpumpe und wäscht aus, so wird die Endrk. scharf, aber die gemessene Jodausscheidung ist geringer, als die berechnete. Die Resultate werden genauer, aber immer noch zu klein, wenn man vor der Filtration des Selens das freie Jod durch überschüssiges Thiosulfat bindet und letzteres zurückmißt. Die besten Ergebnisse erhält man, wenn man das Jod, ohne zu filtrieren, durch Destillation aus der Lsg. entfernt u. im Destillat bestimmt. Man wendet nicht mehr als 0,2 g Selendioxyd an, weil bei größeren Mengen nicht alles theoretisch entbundene Jod in das Destillat geht, zers. durch 1—3 g Jodkalium 5 ccm konz. HCl und 55 ccm W. und destilliert zehn Minuten im CO_2-Strome. Selens. wird durch Jodwasserstoff langsamer reduziert, als Selendioxyd, wofern nicht ein größerer Überschuß von HCl zugegen ist. Hier ist die Destillation des Jods unbedingt notwendig. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] **50.** 254—58. Yale College. September.) BODLÄNDER.

H. L. Wells u. **B. B. Boltwood**, *Über die Doppelsalze des Cäsiumchlorids mit Chromtrichlorid und mit Uranylchlorid.* Es wurden nur zwei *Chromcäsiumdoppelchloride* erhalten. Durch Sättigung warmer Lsgg., die wechselnde Mengen beider Chloride enthielten, mit HCl entstand das violette Salz $2CsCl.CrCl_3.H_2O$, welches auch bei 160° noch kein W. verliert. Die Lsg. dieses Salzes ist grün und setzt bei freiwilliger Verdunstung oder beim Einleiten von HCl in der Kälte grüne, anscheinend monokline Krystalle der Formel $2CsCl.CrCl_3.4H_2O$ ab. Bei Erwärmung auf 110° verliert das grüne Salz drei Moleküle W. und geht in das violette Salz über. In W. löst sich das grüne Salz leichter als das violette, und aus der Lsg. wird in der Kälte nicht das gesamte Chlor durch Silberlsg. gefällt. Von den Sulfaten enthält das grüne Salz weniger W. als das violette. Da die grünen Lsgg. bei Sättigung mit HCl das grüne Salz ausscheiden, ist es nicht denkbar, daß in den Lsgg. ein basisches Salz neben freier S. oder saurem Salz vorhanden ist. — Es wurde nur *ein Doppelsalz von Uranylchlorid und Cäsiumchlorid*, das in gelben, anscheinend rhombischen Tafeln krystallisierende Salz $2CsCl.UO_2Cl_2$, dargestellt. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] **50.** 249—52. Sheffields Scientific School. September.) BODLÄNDER.

Hans Wislicenus und **Ludwig Kaufmann**, *Notiz über die Reaktionen des amalgamierten Aluminiums.* Vff. erwidern zunächst auf die Reklamationen (vergl. S. 37 und 349), welche ihre Publikationen (S. 151) hervorgerufen haben, u. berichten alsdann über eine Reduktion mittels Aluminiums unter völligem Ausschluß von W. Nitroverbb. oder Ester der Salpeters. oder salpetrigen S. reagieren in entwässertem A. mit amalgamiertem Aluminium so heftig, daß Eiskühlung von außen geboten ist. Dabei entsteht eine aus krystallinen Blättchen bestehende M., welche aluminiumhaltig u. brennbar ist, deren Natur aber noch nicht erkannt ist. Das Filtrat enthält Hydroxylaminverbb. und Aluminium. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28.** 1983—86. 16/9. [5/8.] Würzburg.) FROMM.

Edgar F. Smith und **J. Merrit Matthews**, *Uranoxynitrid und Urandioxyd.* Beim Erhitzen von Uranylchlorid, UO_2Cl_2, im Ammoniakstrome erfolgt eine Entw. von Chlorammonium, und es bleibt eine schwarze, chlorfreie M. zurück, die, mit Ätzkali erhitzt, NH_3 entwickelt, aus wss. Silbernitratlsg. Silber abscheidet und sich in H_2SO_4 (1 : 2) beim Erhitzen im geschlossenen Rohr l. Die Lsg. reduziert Permanganat. Die Zus. des Stoffes entspricht der Formel $U_{11}N_5O_{25}$. (Es wird von den Vff. nicht erklärt, woher das Plus an Sauerstoff stammt; aus Uranylchlorid hätte nur ein

Körper entstehen dürfen, der 22 oder weniger Atome Sauerstoff auf 11 Atome U enthält. D. Ref.) Die Zus. des Körpers variiert sehr mit der Dauer u. Temp bei der Einw. des NH_3. — Urandioxyd wird bequem hergestellt, wenn man ein misch des Oxydes U_3O_8 mit einem grofsen Überschufs von Salmiak 6 Stunden Windofen auf Weifsglut erhitzt. (J. Amer. Chem. Soc. **17**. 686—88. Sept.) Bott.

M. Kromer, *Über die Reaktion neutraler Bleisalze mit den Hydraten der alkalien.* Wenn man äquivalente Mengen $Ba(OH)_2 + 8H_2O$ mit reinem Bleiac $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$, beides pulverisiert, bei gewöhnlicher Temperatur durch Sä teln innig mischt, so beginnt die M. bald feucht zu werden und zusammenzubal Es bildet sich bald krystallinisches, gelbes Bleioxyd, welches nach einmonatlich Stehen in rotes Oxyd übergeht. Strontiumhydroxyd, $Sr(OH_2 + 8H_2O$ u. Ca(O geben unter denselben Bedingungen fast ausschliefslich gelbes Bleioxyd. (Pharm. f. Rufsland **34**. 534—37. 27/8. Dorpat. Pharm. Inst.) v. Sodek.

Edgar F. Smith u. **Jos. G. Hibbs**, *Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure Salze der Elemente der Gruppe V. des periodischen Systems.* Vanadin wird aus Vanadaten vollständig durch die Einwirkung von HCl-Gas in der Wärme verdrä Nitrate werden durch HCl-Gas schon in der Kälte angegriffen u. durch Erwärm im HCl-Strome vollkommen in Chloride verwandelt. Pyrophosphate werden v HCl-Gas gar nicht angegriffen, während aus Pyroarseniaten das gesamte Arsen b Erhitzung im HCl-Strome verflüchtigt wird. (J. Amer. Chem. Soc. **17**. 682—86. Sep Bodländer.

Organische Chemie.

J. A. Le Bel, *Zusatz zu H. P. Walden's Veröffentlichung über aktive Haloge verbindungen* (vgl. S. 81). Vf. hat schon früher (**93**. II. 708) aktive Halogenderiva behandelt und schon damals das linksdrehende Chlorhydrin des rechtsdrehend Weinsäureäthylesters erhalten. Das Acetin u. Butyrin des Methylesters der Fleis milchs. und dieses selbst sind nach Vfs. Arbeiten linksdrehend, während Walde Chlorhydrin und Bromhydrin rechtsdrehend sind. Dieser Ester verhält sich demna gleich dem sekundären Amylalkohol, aber umgekehrt wie aktives Monochlorhydr des Propylenglykols. Halogenderivate, in welchen das Halogen an den asymmet schen Kohlenstoff gebunden ist, bilden demnach eine Ausnahme von dem Gese von Guye. Vf. hält dieses Verhalten gegen polarisiertes Licht für einen experime tellen Beweis der theoretischen Ansicht von Wislicenus, nach welcher Chlorderiva eine besondere Tendenz zur bevorzugten Stellung haben sollen. (Ber. Dtsch. che Ges. **28**. 1923—24. 16/9. [29/7.].) Fromm.

H. Bäckström, *Krystallographische Untersuchung einiger Naphtalinderiva (Mit 19 Figg.)* 1. Halogenderivate: 1-2-Dichlornaphtalin, $C_{10}H_6Cl_2$, F. 34,5 monoklin mit 1,5196 : 1 : ?, ac=76°46′, tafelförmig oder kurzprismatisch. 1-2-Chlo naphtol, $C_{10}H_6Cl(OH)$, F. 70°, rhombisch, sphenoidisch-hemiëdrisch mit 0,6606 : 0,3057, lang prismatisch. 1-2-Bromnaphtol, $C_{10}H_6Br(OH)$, F. 83°, rhombis wahrscheinlich sphenoidisch-hemiëdrisch mit 0,6694 : 1 : 0,2954, langprismatisch. 1- Jodnaphtol, $C_{10}H_6J(OH)$, F. 90°, rhombisch, den vorigen ganz ähnlich mit 0,711 1 : 0,2873. — 2. Derivate der 1-4-Chlor- und Fluornaphtalinsulfonsäure Die Chloride $C_{10}H_6ClSO_2Cl$, F. 95°, u. $C_{10}H_6FSO_2Cl$, F. 86°, sind triklin und vol kommen isomorph. — Chlornaphtalinsulfonsäureäthyläther, $C_{10}H_6ClSO_2OC_2H_5$ F. 104°, krystallisiert aus A., monoklin, 1,3281 : 1 : 1,1262, ac=80°59′, sehr schön tafelformig nach (100) ausgebildete, nach der Orthoaxe stark verlängerte Krystal Spaltbarkeit nach (001). — Fluornaphtalinsulfonsäureäthyläther, $C_{10}H_6F$

$SO_2OC_2H_5$, krystallisiert aus A, F. 93°, monoklin, 1,3584 : 1 : 1,1049, ac=82°8′, der Chlorverb. isomorph u. mit dieser Mischkrystalle bildend. — 1-4-Nitronaphtalinsulfonsäureäthyläther, $C_{10}H_6NO_2SO_2OC_2H_5$, krystallisiert aus Ä. u. Chlf., F. 93°, rhombisch, 0,9234 : 1 : 0,5999, nach (100) flache Prismen nach der Vertikalaxe. — 3. Derivate der 1-5-Fluornaphtalinsulfonsäure: Chlorid, $C_{10}H_6FSO_2Cl$, F. 122—123°, rhombisch, 0,5321 : 1 : 0,4135, langprismatische oder tafelförmige nach (001) spaltbare Krystalle. — Bromid, $C_{10}H_6FSO_2Br$, krystallisiert aus $CHCl_3$, F. 145°, rhombisch, 0,5464 : 1 : 0,4233, Krystalle wie beim Chlorid. — Methyläther, $C_{10}H_6F SO_2OCH_3$, krystallisiert aus Ä., F. 118°, rhombisch, 0,8381 : 1 : 0,5106, nach der Vertikalaxe prismatische Krystalle mit guten Pyramidenflächen. Starke Doppelbrechung. — Äthyläther, $C_{10}H_6FSO_2OC_2H_5$, F. 79° nach Umkrystallisieren aus A. u. Ä. 74°, rhombisch, 0,8825 : 1 : 0,5426, langprismatische, denen des Methyläthers ähnliche Krystalle. — 4. Derivate der 1-5-Chlornaphtalinsulfonsäure: Chlorid, $C_{10}H_6ClSO_2Cl$, F. 95°, krystallisiert aus Bzl., triklin, 0,9963 : 1 : 1,1560, bc=92°7′57″, ac=92°28′11″, ab=89°47′1″, kubische bisweilen etwas abgeplattete Krystalle. — Methyläther, $C_{10}H_6ClSO_2OCH_3$, F. 89°, monoklin, 1,0741 : 1 : 0,6454, ac=76°54′, grofse, farblose, nach der Basis prismatische Krystalle. — Äthyläther, $C_{10}H_6ClSO_2OC_2H_5$, F. 46°, monoklin, 1,6785 : 1 : ?, ac=68°58′, nach der Orthoaxe ausgezogene, meist dick tafelförmige Krystalle. — 5. Derivate der 1-5-Bromnaphtalinsulfonsäure: Chlorid, $C_{10}H_6BrSO_2Cl$, F. 95°, trikline, würfelähnliche, nach (001) spaltbare Krystalle. — Äthyläther, $C_{10}H_6BrSO_2OC_2H_5$, krystallisiert aus A., F. 51°, rhombisch 0,9627 : 1 : 1,3327, gute, nach der Basis tafelförmige Krystalle. — Normaler Propyläther, $C_{10}H_6BrSO_2OCH_2CH_2CH_3$, krystallisiert aus A., F. 57°5′, monoklin, 1,1701 : 1 : 1,5916, ac=84°32′49″, kurzprismatische oder dick tafelförmige Krystalle. — Isopropyläther, $C_{10}H_6BrSO_2OCH(CH_3)_2$, krystallisiert aus Isopropylalkohol, F. 74°, monoklin, 0,6077 : 1 : 0,6155, ac=82°26′12″, tafelförmige, schlecht entwickelte Krystalle. — 6. Derivate der 1-5-Jodnaphtalinsulfonsäure: Chlorid, $C_{10}H_6JSO_2Cl$, krystallisiert aus $CHCl_3$, F. 114°, würflige, trikline Krystalle. — Methyläther, $C_{10}H_6JSO_2OCH_3$, krystallisiert aus Äthylalkohol, F. 59—60°, monoklin, ? : 1 : 0,6131, ac = 76° 29′, nach der Vertikalaxe prismatische, etwas tafelförmige Krystalle. — Äthyläther, $C_{10}H_6J SO_2OC_2H_5$, krystallisiert aus A, F. 75°, rhombisch, 0,9354 : 1 : 1,3568, tafelförmige Krystalle. — Normaler Propyläther, $C_{10}H_6JSO_2OCH_2CH_2CH_3$, krystallisiert aus n-Propylalkohol, F. 67°, rhombisch, 1,0287 : 1 : 1,4436, fast quadratische Tafeln. — Isopropyläther, $C_{10}H_6JSO_2OCH(CH_3)_2$, krystallisiert aus Isopropylalkohol, F. 90°, monoklin, 0,6249 : 1 : 0,8852, ac = 62° 50′ 38″, gute, nach der Vertikalaxe prismatische Krystalle. — 1-6-Chlornaphtalinsulfonsäureäthyläther, $C_{10}H_6ClSO_2OC_2H_5$, F. 111°, monoklin, 0,4307 : 1 : ?, ac = 86° 45′, langprismatisch oder dicktafelförmig. — 1-6-Nitronaphtalinsulfonsäurechlorid, $C_{10}H_6(NO_2)SO_2Cl$, krystallisiert aus Bzl., F. 126°, monoklin, 0,9956 : 1 : 0,8308, ac = 81° 28′ 15″ würfelähnlich. — 1-8-Chlornaphtalinsulfonsäureäthyläther, $C_{10}H_6ClSO_2OC_2H_5$, krystallisiert aus A., F. 67,5°, monoklin, 1,1737 : 1 : 1,3045, ac = 85° 47′, dünne Tafeln oder dickere nach der Orthoaxe ausgezogene. — 2-6-?-Chlornaphtalindisulfonsäurechlorid, $C_{10}H_6Cl(SO_2Cl)_2$, F. 124,5°, monoklin, 1,1884 : 1 : 1,0679, ac = 80° 20′ 30″, kurzprismatische Krystalle. — In bezug auf den Isomorphismus interessiert besonders, dafs die 4 Haloïde sich in den dargestellten Salzen bald isomorph vertreten, bald auch nicht. (Z. Krystall. **24**. 253—73. 1/3. [Stockholm.]) HAZARD.

L. Brugnatelli, *Krystallographische Untersuchung über Pikrinsäure, $C_6H_2(NO_2)_3O$* (Mit 8 Figg.) Nach den Unterss. V. v. LANG's gehört die Pikrinsäure dem rhombischen System an, noch keinem Beobachter aber ist die Hemimorphie derselben aufgefallen. Vf. konstatiert dieselbe u. berechnet zunächst das Axenverhältnis, einen Irrtum RAMMELSBERG's korrigierend, zu 1,0389 : 1 : 1,0671, alsdann beschreibt er die

ihm zur Verfügung gestellten Krystalle. Dieselben waren tafelförmig, manchmal blätterförmig nach (100) ausgebildet, stets nach der Axe (001) gestreckt, während andere einen oktaëdrischen Habitus aufwiesen. Der hemimorphe Charakter wird fast überall durch das alleinige Auftreten von (001) bedingt, welche Fläche auch noch gewöhnlich nur winzige Dimensionen erlangt. Das Axenverhältnis wurde zu 1,0305: 1:1,0434 berechnet und der Hemimorphismus auch noch durch pyroelektrische Versuche bewiesen. [Z. Krystall. **24**. 274—80. 1/3. [Gabinette di Mineralogia della R. Università di Roma.].) HAZARD.

L. Brugnatelli, *Krystallographische Untersuchungen einiger Sulfonverbindungen. III. Reihe*, A. Thioanhydride der Benzolreihe: 1. Benzolthiosulfonsäurethioanhydrid, $(C_6H_5SO_2)_2S$, krystallisiert aus Essigäther, F. 133—134°, monoklin, 2,8292:1:2,8292, ac = 67° 8′. Nach der b-Axe verlängerte, selten tafelförmige, kleine, farblose, stark glänzende Krystalle (nach NEGRI rhombisch). — 2. Benzolsulfothiosulfonsäurethioanhydrid, $(C_6H_5SO_2)_2S_2$, F. 76—77°, monoklin, 1,74 : 1 : 2,27, ac = 61° 30′, dünne, kleine, farblose u. durchsichtige oder weifse u. opake Tafeln. — 3. Benzoldisulfothiosulfonsäurethioanhydrid, $(C_6H_5SO_2)_2S_2$, krystallisiert aus Essigäther u. Chlf., F. 101—102°, tetragonal, trapezoëdrisch-hemiëdrisch, mit 1:2,3834. Kleine, farblose, durchsichtige, stark glänzende, rechts drehende Krystalle mit ebenen, selten gestreiften Flächen. — II. Thioanhydride der Toluolreihe: 1. Toluolthiosulfonsäurethioanhydrid, $(C_7H_7SO_2)_2S$, krystallisiert aus Essigäther, F. 133°, monoklin mit 3,2212:1:2,8289, ac = 60° 7′. Die tafeligen Krystalle bilden oft nur auf optischem Wege erkennbare Zwillinge. — 2. Toluoldisulfothiosulfonsäurethioanhydrid, $(C_7H_7SO_2)_2S_2$, krystallisiert aus Essigäther u. Chlf., F. 180—182°, Tetragonal (trapezoëdrisch-hemiëdrisch?) mit 1:2,6905 u. (001), (111), (112) Basis nur selten u. klein. Drehungsvermögen nicht festzustellen. (Giornale di Min., Crist. e Petr. d. Sansoni **3**. 1. [Rom.]; Z. Krystall. **24**. 297—99. 1/3. Ref. BARTALINI.) HAZARD.

E. Artini, *Über die Krystallform und die optischen Eigenschaften des Methylacetanilids*, $C_6H_5.NC_2H_3OCH_3$. Die nicht zum ersten Male hergestellte Verb. krystallisiert aus Methyl- und Äthylalkohol, sowie aus Essigsäure, ist rhombisch mit 0,3957 : 1 : 0,8516. Die farblosen, durchsichtigen Krystalle sind teils tafelig, teils prismatisch, nach (010) unvollkommen spaltbar und stark doppelbrechend. (Giornale di Min., Crist. e Petr. d. Sansoni **3**. 159. [Mailand]; Z. Krystall. **24**. 300—301. 1/3. Ref. BARTALINI.) HAZARD.

E. Artini, *Über die Krystallform einiger neuer organischer Verbindungen. IV. Reihe.* 1. Paradibromcuminsäure, $C_6H_2.C_3^4H_7.Br^5.Br^3.CO^1OH$, krystallisiert aus Ätheralkohol, F. 149°, monoklin mit 1,2712 : 1 : 0,3653, ac = 83° 34′. Farblose, wasserhelle, nach (001) prismatische Krystalle. — 2. Parapropenylparadibrombenzoësäure, $C_6H_2.C_3^4H_5.Br^5.Br^3.CO^1OH$, krystallisiert aus Ätheralkohol, F. 149°.

I.

$$C_{22}H_{20}N_2 = C_6H_5.N\begin{cases}CH_2—CH_2—N.C_6H_5\\ CH=\!=C—C_6H_5\end{cases}$$

Monoklin mit 1,3134 : 1 : 0,3706, ac = 86° 2′. Farblose, nach (001) prismatische Krystalle. — 3. Triphenyltetrahydropyrazin, Zus. I., F. 130—131°, rhombisch mit 0,7657 : 1 : 1,8624. Nach (100) prismatische, nach (001) sehr vollkommen spaltbare, stark glänzende, schwach gelb gefärbte und blau fluoreszierende Krystalle. Unl. in W., swl. in A.; ll. in Chlf., Ä. u. Bzl., die letzten beiden Legg. fluoreszierend. — 4. Phenyldiparatolyltetrahydropyrazin, Zus. II., F. 121°, monoklin mit 0,9283 : 1 : 2,0542, ac = 73° 22′. Alle Krystalle sind Zwillinge nach (001) und pris-

matisch nach (100) ausgebildet. Gelblich oder fast farblos, fluoreszierend. Unl. in W., swl. in A., leicht l. in Chlf., Ä., Bzl., die beiden letzten Lsgg. fluoreszierend.

II.

$$C_{24}H_{24}N_2 = CH_3.C_6H_4.N\begin{matrix}CH_2—CH_2—N.C_6H_4.CH_3\\ CH=C—C_6H_5\end{matrix}.$$

(Giornale di Min., Crist. e Petr. d. Sansoni **3**. 238. [Mailand]; Z. Krystall. **24**. 301 bis 303. 1/3. Ref. BARTALINI.) HAZARD.

G. Casella, *Krystallographische und optische Untersuchung des β-Cuminuramidocrotonäthers*, $C_{17}H_{22}N_2O_3$. Krystalle aus A., F. 164—165°. Monoklin mit 1,3514:1:1,4265, ac = 89° 24′. (Nach (001) tafelige, farblose, durchsichtige, glasglänzende Krystalle mit muscheligem Bruch. (Giornale di Min., Crist. e Petr. d. Sansoni **3**. 255. (Portoferraio); Z. Krystall. **24**. 303—4. 1/3. Ref. BARTALINI.) HAZARD.

L. Bucca, *Krystallographische Untersuchung einiger Santoninderivate*. 1. Santoninaminchlorhydrat, $C_{15}H_{21}NO_2.HCl$, monoklin mit 0,6206:1:0,2418, ac = 82° 52,5′. Prismatisch nach (001). — 2. Hyposantonin, $C_{15}H_{18}O_2$, rhombisch mit 0,7180:1:1,3597. Tafelig nach (001). — 3. Hyposantoninsäure, $C_{15}H_{20}O_3$, monoklin mit 1,4212:1:0,9542, ac = 81° 47′. Tafelig nach (001). — 4. Isohyposantonin, $C_{15}H_{18}O_2$, krystallisiert aus A. Rhombisch 0,9127:1:1,8149. Nach (001) spaltbar. — 5. Dihydrosantinsäuremonobromderivat, $C_{15}H_{17}BrO_2$, augenscheinlich dimorph, nämlich zunächst hexagonal mit a:c = 1:2,2222 in kleinen, pyramidalen Krystallen, sodann monoklin mit 1,7988:1:1,5487, ac = 85° 39′ in nach (010) prismatischen Krystallen. — 6. p-Dimethylphtalsäureanhydrid, $C_{10}H_8O_3$, rhombisch mit 0,4249:1:0,5254. — 7. p-Dimethylphtalsäure, $C_{10}H_{10}O_4$, monoklin mit 1,3127:1:0,6558 u. ac = 87° 12′. (Rivista di Min. e Crist. di R. Panebianco **10**. 8. (Catania); Z. Krystall. **24**. 313—15. 1/3. Ref. BARTALINI.) HAZARD.

G. La Valle, *Krystallographische Untersuchungen (Derivate der Dihydrodiacetyllävulinsäure)*. 1. $C_{15}H_{16}NO$, krystallisiert aus verd. A., rhombisch mit 2,3333:1:1,9301. Nach der a-Axe verlängerte Krystalle. Vorherrschend (111). — 2. $C_{14}H_{16}N_2O$, krystallisiert aus verd. A., monoklin mit 3,4969:1:3,8391, ac = 52° 11′. Schwefelgelbe, nach c verlängerte, nach (100) tafelige Krystalle. (Rivista di Min. e Crist. di R. Panebianco **11**. 33 (Messina); Z. Krystall. **24**. 315—16. 1/3. Ref. BARTALINI.) HAZARD.

E. Artini, *Linksdrehende Pyroglutaminsäure*, $C_5H_7NO_3$. Krystallisiert aus W., F. 160—161°. Rhombisch mit 1,5034:1:1,6292. Farblose, wasserhelle, nach (100) verlängerte, nach (100) auch vollkommen spaltbare Krystalle. Die Lsg. der S. ist linksdrehend, eine Auflsg. von 3,6134 g in 20 ccm W. von 14° C. in einem Rohre von 20 cm Länge ergab eine Rotation von −2° 12′. (Rendic. Istit. Lombardo. Ser. II. **25**. 779 [Mailand]; Z. Krystall. **24**. 317. 1/3. Ref. BARTALINI.) HAZARD.

G. Boeris, *Krystallform des β-amidobuttersauren Kupfers*. Triklin mit 1,5228:1:0,6766, bc = 117° 57′, ac = 92° 45′, ab = 85° 59′. Die Krystalle sind stets gekrümmt u. nach (010) spaltbar, sowie verzwillingt. (Rendic. Istit. Lombardo. Ser. II. **25**. 986 (Bologna); Z. Krystall. **24**. 317. 1/3. [Ref. BARTALINI.].) HAZARD.

E. Scacchi, *Über die Krystallform des Alkaloids von Lupinus albus*. $C_{15}H_{24}N_2O$, krystallisiert aus Petroleumäther, F. 99°. Monoklin mit 1,7983:1:1,6710, ac = 83° 14′. Farblose, halbdurchsichtige, nach (010) prismatische, glasglänzende Krystalle. (Gaz. chim. ital. **22**. (I.) 177 [Neapel]; Z. Krystall. **24**. 318. 1/3. [Ref. BARTALINI.].) HAZARD.

G. Boeris, *Über die Krystallform des Äthylnatriumacetylhyposulfonats*,

$$CH_2<\begin{matrix}CO.O.C_2H_5\\ S—SO_3Na\end{matrix}$$

krystallisiert aus A., monoklin, nach (001) tafelig, spaltbar u. verzwillingt. (Gaz.-chim. ital. **22**. (I.) 425 [Bologna]; Z. Krystall. **24**. 318. 1/3. [Ref. BARTALINI.].) HAZARD.

A. Sella, *Über die Krystallform des Platososemiamin- und des Platososemiäthylaminplatosodipyridinchlorids.* $2Pt(NH_3)Cl_2.Pt(C_5H_5N)_4Cl_2$ krystallisiert aus W., triklin, tafelig nach (100), pleochroitisch (gelblichgrün, orangegelb). Konstanten nicht sicher festzustellen. — $2Pt(NH_2C_2H_5)Cl_2.Pt(C_5H_5N)_4Cl_2$, krystallisiert aus W., rhombisch mit 1,478:1:4,542. Gelbe, undurchsichtige, sehr zerbrechliche, nach (001) tafelförmige Krystalle. (Gaz. chim. ital. **22**. (I.) 622. 633 [Rom]; Z. Krystall. **24**. 319. 1/3. [Ref. BARTALINI.].) HAZARD.

B. G. Negri, *Krystallform des Dimethylaminchloroplatinats.* $[(CH_3)_2NH.HCl]_2PtCl_4$ krystallisiert aus W., rhombisch mit 0,9959:1:0,9776. Kleine, orangegelbe, durchsichtige, gut spiegelnde, gewöhnlich nach c, selten nach a prismatische, nach (120) vollkommen spaltbare Krystalle, die nach alledem mit den von LÜDECKE (Z. Krystall. **4**. 325) u. TOPSOË (Z. Krystall. **8**. 425) beschriebenen identisch sind. — Aus anfangs verd. Lsgg. erhält man Krystalle einer zweiten, dimorphen Modifikation: Rhombisch mit 0,6244 : 1 : 0,8899. Orangegelbe, durchsichtige, nach a prismatische, gut spiegelnde, in einem Falle nach (011) verzwillingte, nach (011) vollkommen spaltbare Krystalle, die identisch mit den von HJORTDAHL (Z. Krystall. **6**. 463) beschriebenen sind. (Gaz. chim. ital. **22**. (I.) 519 [Genua]; Z. Krystall. **24**. 319—20. 1/3. [Ref. BARTALINI.].) HAZARD.

C. Willgerodt, *Über die Entfernung des Phosphorwasserstoffes aus dem aus Calciumcarbid dargestellten Acetylen, die Reindarstellung von Acetylensilber-Silbernitrat, sowie über die Darstellung fett-aromatischer Jodinverbindungen.* Das aus dem Calciumcarbid des Handels entwickelte Acetylen enthält Phosphorwasserstoff, der dem Gase den bekannten unangenehmen Geruch erteilt. Leitet man dasselbe in eine wss. Silbernitratlsg., so wird das zuerst ausfallende weiſse Acetylensilber-Silbernitrat bald durch beigemengtes Phosphorsilber dunkel gefärbt. Eine quantitative Bestimmung durch Einleiten des Gases in Bromwasser und Ermittelung der gebildeten Phosphors. ergab, daſs 1 kg des vom Vf. verarbeiteten Carbids (homogene Zus. angenommen) ca. 65 ccm P_2H_4 lieferte.

Acetylensilber-Silbernitrat, $HC{:}C.Ag.Ag.O_3N$, wird rein weiſs erhalten, wenn man das mit Phosphorwasserstoff beladene Acetylen durch mehrere mit wss. Silbernitratlsg. gefüllte Gefäſse leitet. Der Phosphor wird im ersten Gefäſse absorbiert. Die Verb. ist äuſserst explosiv. Die Explosionstemperatur liegt bei ca. 230°. Die trockene Substanz explodiert durch Schlag und beim Verreiben im Porzellanmörser. Beim Behandeln mit Salzs. entwickelt sich Acetylen.

Die salzsauren Salze der *Dialkyljodiniumbasen* werden dadurch gewonnen, daſs man die aromatischen Jodidchloride auf mit W. angeriebenes Acetylensilber-Silberchlorid aus Acetylen und einer ammoniakalischen Lsg. von Chlorsilber einwirken läſst. Bei Verwendung von Phenyljodidchlorid vollziehen sich dabei vorzüglich die drei folgenden Prozesse:

1. Es bildet sich Acetenylphenyljodiniumchlorid:

$$C_6H_5.JCl_2 + HC{:}C.Ag.AgCl = \frac{HC{:}C}{C_6H_5}>J.Cl + 2AgCl.$$

2. Es entsteht Salzsäure und Jodosobenzol:

$$C_6H_5.JCl_2 + H_2O = C_6H_5.JO + 2HCl.$$

3. Es bildet sich Dichloräthylphenyljodiniumchlorid:

$$\frac{HC{:}C}{C_6H_5}>JCl + 2HCl = \frac{(C_2H_3Cl_2)}{C_6H_5}>J.Cl.$$

Dichloräthylphenyljodiniumchlorid bildet aus Wasser krystallisierte durchsichtige Säulen; es krystallisiert auch aus Alkohol, Eisessig, Benzol, Chloroform, F. 180°; giebt mit Silberlösungen Chlorsilber, mit Jodkalium ein wenig l. Jodid, mit Platinchlorid ein Platindoppelsalz, welches in Prismen von der Farbe des Kaliumdichromats krystallisiert. Dasselbe bildet sich auch aus dem Nitrat und dem Hydroxyd.

Dichloräthyl-p-tolyljodiniumchlorid, $(C_2H_3Cl_2)[C_6H_4(CH_3)]JCl$, aus Tolyljodidchlorid u. Acetylensilber-Silberchlorid, durch Verreiben im Mörser mit W. gewonnen, bildet aus wss. Lsg. Nadeln oder Prismen. Zersetzungspunkt ca. 180°. — Das Platinsalz fällt in gelben Flocken aus.

Dialkyljodiniumnitrate werden sowohl durch Einw. der Jodidchloride auf Acetylensilber-Silbernitrat als auch durch doppelte Umsetzung der Dialkyljodiniumchloride mit Silbernitrat erhalten. In letzterem Falle bildet sich bei Anwendung von Dichloräthylphenyljodiniumchlorid reines Dichloräthylphenyljodiniumnitrat, während bei der ersteren Darstellungsweise bei Ggw. von W. ein gechlortes Nitrat, wahrscheinlich *Chlorvinylphenyljodiniumnitrat*, $(C_2H_2Cl)(C_6H_5)J.O_3N$, bei Gegenwart von Chlf. dagegen *Äthinylphenyljodiniumnitrat*, $(C_2H)(C_6H_5)J.O_3N$, entsteht. Beide Körper krystallisieren gut.

Gelbe *Dialkyljodiniumjodide* werden leicht durch doppelte Umsetzung erhalten; über *Dialkyljodiniumhydroxyde*, gewonnen durch Einw. der Jodidchloride auf Acetylensilber-Silberhydroxyd oder durch Abscheidung der Basen aus ihren Salzen soll Näheres noch berichtet werden; ebenso über die Resultate des bereits in Angriff genommenen Studiums der Trialkyljodine und Tetraalkyljodoniumjodide. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2107—15. 16/9. [12/8.] Freiburg. i. B.) MEYER.

H. v. Pechmann u. **E. Wedekind**, *Über das Aldol des Diacetyls.* Die 1,2-Diketone der Fettreihe gehen durch verd. Alkalien in aromatische Chinone über, welcher Prozeſs in zwei Phasen verläuft. Aus Diacetyl entsteht zunächst ein öliges Kondensationsprod., welches früher als *Dimethylchinogen*, $\begin{matrix}CH_3.C.CO.CH_3\\ \|\\ CH.CO.CO.CH_3\end{matrix}$, angesprochen wurde. Die weitere Unters. dieses Körpers hat jedoch ergeben, daſs derselbe das *Aldol* des *Diacetyls (3-Methyl-3-heptanol-2,4,5-trion)*, $CH_3.CO.C(OH)(CH_3).CH_2.CO.CO.CH_3$, also das um $1\,H_2O$ reichere Hydrat des Chinogens ist. — Darst.: Tropfen von Normalalkalilauge zu Diacetyl, in der vierfachen Menge W. gel., bis die Fl. farblos oder wieder schwach bräunlich geworden ist. Ansäuern mit H_2SO_4 und Extrahieren mit Ä. Nach Trocknen und Verdunsten des Ä. bleibt das Aldol als farbloses Öl, unzers. destillierbar, zurück, K_{18}. ca. 128°, K_{60}. 190°, in Ä. u. W. löslich. Mit Alkalien giebt das Aldol p-Xylochinon, mit 3 Mol. Phenylhydrazin ein substituiertes *Pyrazolin*, welches früher irrtümlich als *Trihydrazon* beschrieben wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1845—47. 16/9. [19/7.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) V. SODEN.

Otto Behrend, *Konstitutionsbeziehungen zwischen Ricinolsäure- und Ölsäurederivaten.* Der Vf. versuchte, in dem von GOLDSOBEL (**95**. I. 17) dargestellten Chlorketostearinsäureäthylester, $CH_3.(CH_2)_5.CHCl.CH_2.CH_2.CO(CH_2)_7.CO_2C_2H_5$, durch Natriumamalgam das Chlor zu eliminieren, erhielt aber immer eine ungesättigte Säure $C_{18}H_{32}O_3$, F. 58°, unter Abspaltung von HCl. Auch aus der freien, bei 64° schm. *Chlorketostearinsäure* wurde durch Natriumamalgam nur die S. vom F. 58° erhalten, welche Brom addiert und dabei in die ölige S. $C_{18}H_{32}O_3Br_2$ übergeht. Durch Zinkstaub und Salzs. konnte die Chlorketostearinsäure in die bei 48° schm. *Stearolsäure*, $C_{18}H_{32}O_2$, verwandelt werden, die nach der Methode von BARUCH u. HOLT in Ketostearins., F. 76°, verwandelt wird. Es ergiebt sich hieraus, daſs die Stearols. nur

die Formel $CH_3.(CH_2)_7.C : C.(CH_2)_7COOH$ haben kann. Die Ketogruppe hat in d Chlorketostearins., $CH_3.(CH_2)_5.CHCl.CH_2.CH_2\,CO.(CH_2)_7.COOH$, eine andere Stell als in der Ketostearins., $CH_3.(CH_2)_7.CO.(CH_2)_8.COOH$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 2248—50. Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochsch. 16/9.) Bodländer.

A. Pinner, *Über die Addition von Brom zu Tetrolsäure.* Durch Addition Brom zu Tetrolsäure hat Vf. früher eine bei 94° schm. *Dibromkrotonsäure* erhal Fittig u. Clutterbuck erhielten bei dieser Addition eine *Dibromkrotonsäure*, wel bei 120° schm. Durch die vorliegende Unters. ergiebt sich, daſs beide Prodd. in That verschieden sind, und ihre Bildung von der Einw. des Lichtes bei der Ad und von der Wahl des Lösungsmittels abhängt. In kalter, wss. Lg. entsteht direkten Sonnenlichte durch zwei Atome Brom die Dibromkrotonsäure, F. 120°, Fittig neben einer stechend riechenden Substanz, wahrscheinlich Akrolein, arb man in derselben Weise bei 0° an einem dunklen Orte, so entsteht die Di krotons., F. 94°, Krystallsystem asymmetrisch a : b : c = 0,9389 : 1 : 0,8773, leic l. als ihre Isomere in Bzl., Chlf. und Lg., deren Bariumsalz ohne Krystallw krystallisiert, deren Silbersalz sich beim Kochen mit W. zers., u. welche, ebenso die isomere S., durch Natriumamalgam in Tetrols. zurückverwandelt wird. In streuten Tageslichte entstehen in wss. Lsg. beide SS. — Auch in Chlorofor entsteht im direkten Sonnenlichte die höher schm., im Dunkeln die niedriger Dibromkrotonsäure. — In Tetrachlorkohlenstofflsg. entsteht im direkten Sonnen unter Entw. von HBr die *Tribromkrotonsäure*, F. 131°, welche bereits von Fi beschrieben ist, u. deren Silbersalz kleine Nadeln bildet, im Dunkeln entwickelt HBr nicht, u. es entsteht ein Gemisch der isomeren Dibromkrotonss. — Die b Dibromkrotonss. sind stereoisomer, die niedriger schm. ist die unbeständigere, schreibt ihr die Formel I. und der höher schm. die Formel II. zu.

I.	II.	III.
$H_3C.C.Br$	$H_2C.C.Br$	$CHO.C.Br$
$CO_2H.\dot{C}.Br$	$Br.\dot{C}.CO_2H$	$COOH.\dot{C}.Br$

Die Salze der S. I. zers. sich beim Kochen mit W. unter Entw. von Akr durch HBr in Bzl.-Lsg. (nicht aber durch Jod) geht sie in die höher schm. S. über. Beide Dibromkrotonsäuren gehen durch Brom in Tetrachlorkohlenstofflsg. direkten Sonnenlichte in *Tetrabromkrotonsäure*, F. 146°, unter Entw. von HBr ü welche durch Natriumamalgam in Tetrols., durch NH_3 und Silbernitrat *Maleï säure*, F. 122°, III., neben ein polymeres Tribrompropylen (?), $C_3H_3Br_3$, F. 160°, ü geführt wird. Aus der niedriger schm. Dibromkrotons. entsteht neben der Te broms. zuweilen eine S. F. 213°, welche den gleichen Bromgehalt wie die Tetrabr besitzt. — Die Dibromkrotons., F. 94°, liefert in Tetrachlorkohlenstofflsg. im Du bei achttägigem Erhitzen im Wasserbade Tribromkrotons., F. 131°. (Ber. Dtsch. ch Ges. **28**. 1877—87. 16/9. [14/7.*].) Fromm.

R. Stoermer und **O. Dzimski**, *Über einige disubstituierte Amidoaceton.* Fortsetzung der Unterss. über Piperidoaceton (S. 87), $C_5H_{10}N.CH_2.CO.CH_3$, wu versucht, dasselbe zu dem von Ladenburg beschriebenen Piperpropylalkin zu r zieren, wobei jedoch eine Spaltung in Piperidin und Isopropylalkohol resultierte.

Lagert man an die Ketogruppe Blaus. an und versetzt dann mit konz. HCl, erhält man die *Piperidoisobuttersäure*, $\begin{matrix} C_5H_{10}NH.CH_2.C(OH).CH_3 \\ O\text{———}CO \end{matrix}$, welche aus A. kleinen, weiſsen Krystallen gewonnen wird, F. 234°; sll. in W.; in k. A. wl.; in und Chlf. unl. Das basische Kupfersalz, eine tiefblaue, amorphe M., ist als Cu ammoniumsalz aufzufassen, d. h. es enthält das Cu-Atom am Stickstoff gebunden

verhält sich sehr ähnlich dem Glykokollkupfer. Krystallisierte Alkalisalze konnten nicht erhalten werden, ebensowenig Ester oder Salze, in denen sich die S. als Base verhält. Das *Piperidooxyisobuttersäureamid*, $C_5H_{10}N.CH_2.C(OH).CH_3$ / $CONH_2$, scheidet sich bei der Darst. der S. aus, wenn die Verseifung langsam geleitet wird. Es bildet lange, weiße Nadeln, F. 153°, ist in A. und Ä. wl.; in h. W. ll. — Platindoppelsalz, F. 198°; Golddoppelsalz, F. 145°.

Dimethylamidoaceton, $(CH_3)_2N.CH_2.CO.CH_3$, entsteht beim Versetzen einer 30%ig. wss. Lsg. von Dimethylamin mit Monochloraceton. Farblose Fl.; färbt sich bald dunkel, K. 123°. Das salzsaure Salz ist sehr hygroskopisch. Das Platindoppelsalz krystallisiert sehr schön, F. 176°. Golddoppelsalz, F. 145—146°; Jodmethylat. Große Nadeln, F. 168°. — *Dimethylamidoacetoxim*, $(CH_3)_2NCH_2C:(NOH)CH_3$, sublimiert leicht; ll. in W., F. 99°. Leitet man die Dämpfe durch ein glühendes Rohr, so destilliert ein stark basisches Öl über, welches näher untersucht wird. Das *Dimethylamidoacetonhydrazon*, $(CH_3)_2N.CH_2C:(N.NH.C_6H_5)CH_3$, wurde nur als Öl erhalten. — Die der Piperidooxyisobuttersäure entsprechende Dimethylamidooxyisobuttersäure wurde als nicht krystallisierender Sirup gewonnen.

Diäthylamidoaceton, $(C_2H_5)_2N.CH_2.CO.CH_3$. Zu dem mit Ä. verd. Diäthylamin (2 Mol.) wird Monochloraceton (1 Mol.) zugegeben. K_{16}. 64°. Frisch destilliert farblos. Mit W., A. Ä., mischbar. Das salzsaure Salz ist sehr hygroskopisch; das Platindoppelsalz, F. 176°, bildet schöne Krystalle, das Golddoppelsalz wurde als Öl erhalten. Das Jodmethylat ist ebenfalls stark hygroskopisch. Das *Diäthylamidoacetoxim*, $(C_2H_5)_2N.CH_2.C:(NOH).CH_3$, bildet lange Säulen und ist sll. (Platindoppelsalz). Das Hydrazon konnte nicht krystallisiert erhalten werden, ebensowenig die Diäthylamidooxybutters. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2220—27. 16/9. [14/8.] Rostock. Univ.-Lab.)

MEYER.

Emil Fischer, *Über den Volemit, einen neuen Heptit.* Vf. analysiert u. untersucht ein von E. BOURQUELOT aus Lactarius volemus gewonnenes und eingesendetes Präparat. Der *Volemit* schm. bei 149—151° (korr. 151—153°), nach Sinterung bei 146°, entspricht er der Formel $C_7H_{16}O_7$ u. zeigt $[\alpha]_D^{20} = +1{,}92°$. Da die Analyse über die Formel des Volemits nicht sicher entscheidet, wurde derselbe in den zugehörigen Zucker, die *Volemose*, übergeführt. Die Oxydation kann sowohl mit HNO_3, als auch mit Brom u. Soda ausgeführt werden; die Volemose wurde in Form ihres Osazons, $C_7H_{12}O_5(N_2H.C_6H_5)_2$, F. 196°, isoliert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1973 bis 1974. 16/9. [29/7.*] Berlin. I. Univ.-Lab.)

FROMM.

Emil Fischer und **Irving Wetherbee Fay**, *Über Idonsäure, Idose, Idit und Idozuckersäure.* Die letzten noch fehlenden Glieder der SS., Zucker und Alkohole der Mannitgruppe leiten ihre Namen von dem Wort „idem" ab, wodurch der gleichartige Bau des Moleküls gekennzeichnet werden soll. Der l-Idose kommt die Formel

$$CH_2OH.\dot{C}H.\dot{C}OH.\dot{C}H.\dot{C}H.COH$$

zu, sie kann bei der Oxydation unter keinen Umständen inaktive Weins. liefern. *l-Idonsäure* entsteht neben l-Gulons. durch Anlagerung von Blaus. an reine Xylose. Durch wiederholte Krystallisation des Laktons wird die Gulons. entfernt und die Idons. aus den Mutterlaugen in Form des Brucinsalzes, F. 185—190° (korr.) abgeschieden. Aus dem Brucinsalz wird über das Bariumsalz die freie S., gemischt mit ihrem Lakton, als Sirup gewonnen. Außer dem Brucinsalz ist die Doppelverb. des Kadmiumsalzes mit Bromkadmium, $(C_6H_{11}O_7)_2Cd + CdBr_2 + H_2O$, charakteristisch, diese Verb. zeigt $[\alpha]_D^{20} = -3{,}25°$ und schm. bei 205° (korr.). Das Phenylhydrazid der S. ist ll. in W. und noch nicht krystallin er-

halten worden. l-Idonsäure geht beim Erhitzen mit Pyridin auf 140° zum Teil in l-Gulons. über. l-Gulons. erleidet zum Teil die umgekehrte Umwandlung. Durch Reduktion mit Amalgam wird das sirupartige Gemenge der l-Idons. u. ihres Laktons in *l-Idose* übergeführt, deren Lsg. FEHLING'sche Lsg. reduziert, von Hefe nicht vergoren wird und ein Osazon liefert, das von Gulosazon nicht zu unterscheiden ist. Durch weitere Reduktion mit Natriumamalgam, anfangs in schwach saurer, dann in schwach alk. Lsg., wird der Zucker in *l-Idit* übergeführt, welcher mit HCl und Benzaldehyd in Form von *Tribenzalidit*, $C_6H_8O_6(CH.C_6H_5)_3$, abgeschieden wird. Tribenzalidit sintert bei 215° u. schm. bei 219—223° (korr. 224—228°). Aus der Tribenzalverb. abgeschieden, bildet der l-Idit einen farblosen Sirup. Durch Behandlung mit HNO_3 bei 50° geht die l-Idons. in *l-Idozuckersäure* über, deren spezifische Drehung über — 100° beträgt, welche ein wl. Calciumsalz u. ein charakteristisches Kupfersalz, $C_6H_8O_8Cu + 2H_2O$, liefert, das sich durch seine geringe Löslichkeit in h. W. von isozuckersaurem Kupfer unterscheidet. — Durch Umlagerung der *δ*-Gulons. mittels Pyridin wird die *δ-Idonsäure* gewonnen und wie l-Idons. gereinigt, ihr Brucinsalz schm. bei 180—185° (korr. 190—195°), ihr Kadmiumdoppelsalz mit Bromkadmium zeigt $[\alpha]_D = +3{,}41°$. *δ-Idose*, analog bereitet, ist gleichfalls nicht vergärbar, *δ-Idit* bildet eine Benzalverb., die der oben beschriebenen gleicht, *δ-Idozuckersäure* zeigt eine spezifische Drehung von mehr als +100 und giebt ein durchaus analoges Kupfersalz. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1975—83. 16/9. [5/8.] Berlin. I. Univ.-Laboratorium.) FROMM.

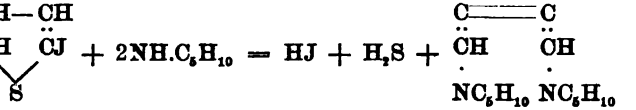
M. Konowalow, *Nitrierende Wirkung der Salpetersäure auf den Charakter gesättigter Verbindungen besitzende Kohlenwasserstoffe und deren Derivate.* Bei der Darst. der folgenden Nitroverbb. wurden die Kohlenwasserstoffe mit verd. HNO_3 unter Druck erhitzt. Die Trennung von Nebenprodd. der Rk. vollzog sich in der Weise, daſs die sauren Prodd. mit Sodalsg., der unangegriffene Kohlenwasserstoff durch Wasserdampfdestillation entfernt wurden. Die primären u. sekundären Nitroverbb. wurden dann in die Alkalisalze vermittels KOH- oder NaOH-Lauge (1 + 2) übergeführt, und aus dem reinen Salz der Nitrokörper durch H_2S oder CO_2 (auch Bors.) abgeschieden. — I. *Nitrodiisobutyl* (tertiär, nebenbei entsteht sekundäre Verb. und ein kryst. Körper, F. 125—126°), $C_8H_{17}NO_2$, K_{755}. 201—202°, D^{20}_0. 0,9205; mit Sn und HCl reduziert, bildet sich ein *Amin*, $K_{746,5}$. 145°, HCl-Salz, F. 157—160°. *Dinitrodiisobutyl*, farblose Blättchen, F. 124—125°; das Diamin daraus ist eine starke, rauchende Base. — II. *Nitrodiisoamyl*, $C_{10}H_{21}NO_2$, Fl., $K_{22,5}$. 125°, K_{748}. 235—237° (zers.), D^{20}_0. 0,9092; *Amin*, K_{758}. 190°. Nebenbei vielleicht Bildung von Dinitroverb. — III. *Phenylnitroisopropan*, $C_8H_{17}NO_2$, aus Isopropylbenzol, K. 224° (zers.), D^{20}_0. 1,1025. — IV. *Nitrobutylbenzol*, $C_6H_5CHNO_2(CH_3)_2CH_3$ (sekundär), aus Normalbutylbenzol, farblose Fl., K_{25}. 151—152°, K_{758}. 250—256° (zers.), D^{20}_0. 1,0592. *Amin*, K_{748}. 220—220,5°, D^{20}_0. 0,9367, Pt-Salz, F. 184—184,5°. — *Nitrobutylbenzol*, aus Isobutylbenzol, $C_6H_5CHNO_2CH(CH_3)_2$, farblose Fl., K_{25}. 145—146°, K. 244° (zers.). *Amin*, K_{748}. 213,5—215°, D^{20}_0. 0,9199, Salze (wie auch bei den anderen Aminen) wurden dargestellt. Nitrobutylbenzol, aus tertiärem Butylbenzol dargestellt, aber noch nicht rein erhalten. — V. *Nitrodibenzyl*, $C_6H_5CHNO_2.CH_2C_6H_5$, mit H_2O-Dampf flüchtig. *Amin*, HCl-Salz, F. 251,5—252,5°. — VI. *Phenylnitromethan*, $C_6H_5CH_2(NO_2)$, aus Toluol, gelbe Fl., K_{25}. 141—142°, K. 225—227° (zers.), D^{20}_0. 1,1598, giebt reduziert Benzylamin. — VII. *Xylylnitromethan*, aus Mesitylen, $C_6H_3(CH_3)_2.CH_2NO_2$, farblose Krystalle, mit H_2O-Dampf flüchtig, F. 46—47°. *Amin*, K_{750}. 220—221°, D^{20}_0. 0,95, starke Base. — Die Unterss. bestätigen: 1. Die CH-Gruppe in der Fettreihe ist leichter nitrierbar. — 2. Die Nitrogruppe tritt in der aromat. Reihe (mit schwacher HNO_3) vorwiegend an das C-Atom, welches an Phenyl gebunden ist. — 3. Die CH_3-Gruppen werden schwerer als andere nitriert, am schwierigsten die nicht direkt an

Phenyl gebundenen. — 4. Mit schwacher HNO_2 werden die Mononitroverbb. weiter nitriert. — 5. Die erste Oxydationsphase der Kohlenwasserstoffe mit schwacher HNO_2 ist Nitrierung. — 6. Bei der Reduktion der Nitroverbb. treten stets Alkohole, Aldehyde, Ketone auf. — VIII. Die erwähnten Nitrierungen lassen sich auch in offenen Gefäßen bewerkstelligen; die Rk. hierbei nimmt mehr Zeit in Anspruch, u. die Ausbeute ist geringer. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1852—65. 16/9. [20/7.] Moskau. Univ.-Labor.) v. SODEN.

H. v. Pechmann, *Über das Verhalten fetter Diazoverbindungen gegen schwefligsaure Alkalien.* Die Verbb. zeigen ein ähnliches Verhalten, wie die aromat. Diazoverbb. (**95**. I. 1134). Es entstehen farblose Additionsprodd., welche als die Salze eines am N sulfonierten Hydrazimethylencarbonesters zu betrachten sind. *Kaliumsalz des Sulfohydraximethylencarbonesters*, $COOC_2H_5.CH<^{NH}_{NSO_2K}$. 60 g *Diazoessigester* werden langsam zu einer 20—30° warmen Lsg. der äquimolekularen Menge K_2SO_3, welche durch Neutralisieren von 200 g einer aus KOH-Lauge (1 : 5) dargestellten Bisulfitlsg. mit fester Pottasche hergestellt wird, gegeben. Der Ester geht beim kräftigen Schütteln in Lsg. (Temperaturerhöhung), und das Reaktionsprod. scheidet sich beim Abkühlen krystallinisch aus. Ausbeute theoretisch, F. 174°, ll. in W., unl. in A. Beim längeren Erhitzen mit H_2O spaltet sich das Salz in *Glyoxylsäureester* und Hydrazinsulfat. Dieselben Prodd. erhält man mit verd. H_2SO_4 beim Erwärmen, bei gewöhnlicher Temperatur entstehen statt Glyoxylsäureester Formaldehyd, CO_2 u. A. *Dikaliumsalz der Sulfohydraximethylencarbonsäure*, $COOK.CH<^{NH}_{NSO_2K}$, bildet sich durch Verseifen des entsprechenden Esters. Farblose Prismen, mit $1\,H_2O$ (?) krystallisierend. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1847—50. 16/9. [22/7.] München. Lab. d. kgl. Akad. d. Wissenschaften.) v. SODEN.

R. Heuck, *Über einige nitrierte Furfurderivate.* Es wurden folgende Nitroderivate durch vorsichtiges Eintragen der zu nitrierenden Substanz in konz. HNO_3 (D. 1,48) und Gießen der Lsg. in Wasser erhalten: *Nitrocyanfurfurakrylsäureester*, $C_4H_2O(NO_2).CH.C<^{CN}_{CO_2C_2H_5}$, F. 153° unter Zers., *Nitrocyanfurfurakrylsäure*, Fr 250° unter Zers., *Nitrofurfuralmalonitril*, $C_4H_2O(NO_2)CH:C(CN)_2$, F. 179° unter Zers., *Nitrofuralmalonsäureester*, $C_4H_2O(NO_2).CH:C(CO_2C_2H_5)_2$, F. 108°. Eine Reduktion dieser Nitroverbb. zu Amidoverbb. ist bisher nicht gelungen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2256—58. 16/9.) BODLÄNDER.

A. Töhl, *Spaltung des Thiophens durch Piperidin.* Bromthiophen reagiert mit Piperidin im geschlossenen Rohr bei 240°, wird dabei aber nur unvollständig angegriffen. Viel vollständiger setzt sich Jodthiophen mit Piperidin bei 200° um. Das erhaltene Prod. stellt, durch Fraktionierung und mehrmalige Fällung mit Ferrocyankalium gereinigt, ein helles, dickes Öl von unangenehmem Geruch dar. Wie die Hydrierung mit Natrium in alkoholischer Lsg. ergab, lag ein Körper vor, der zwei Piperidinreste durch eine ungesättigte Kette von vier Kohlenstoffatomen verknüpft enthielt:



Die Hydrierung ergab nämlich *Tetramethylendipiperidid*, $C_5H_{10}N.CH_2.CH_2.CH_2.NC_5H_{10}$, ein farbloses Öl, mit coniinähnlichem Geruch, K. 290—300° (unkorr.). — Platindoppelsalz, F. über 200°. Da das Tetramethylenbromid nicht zugänglich

ist, wurde die Substanz mit dem aus Trimethylenbromid und Piperidin dargest... *Trimethylendipiperidid*, $C_5H_{10}N(CH_2)_3.N.C_5H_{10}$, verglichen. Letzteres ist der Te... methylenverb. sehr ähnlich. K. 274—275° (unkorr.). Platindoppelsalz, F. 240°, G... doppelsalz, F. 188—190°. Die salzsauren Salze sind sehr hygroskopisch. (Ber. D... chem. Ges. **28**. 2217—20. 16/9. [14/8.] Rostock. Univ.-Lab.) MEYER.

Viktor Syniewski, *Über Methylencarbonate einiger mehrwertigen Phenole. Hydr... chinondikohlensäuremethylester*, $C_6H_4O_2(CO_2CH_3)_2$. Hydrochinon (1 Mol.) wird mit ... viel Soda verrieben, dafs nach der Rk. saures Carbonat entstehen kann, u. mit 2 M... Chlorkohlensäuremethylester, in Bzl. gel., auf dem H_2O-Bade sechs Stunden erhi... Bzl. abdestillieren und Rückstand mit A. ausziehen; aus diesem Rückstand kryst... siert die Verb. auf Zusatz von W. in weifsen Täfelchen, F. 115°. *Resorcindikohl... säuremethylester*, Darst. analog der obigen, F. 44—45°. *Pyrokateckindikohlensäure... methylester* liefs sich nach derselben Methode nicht mit Alkalicarbonat, wohl m... mit $CaCO_3$ darstellen, F. 41°; desgleichen *Pyrogalloltrikohlensäuremethylester*, C_6H_3... $(CO_2CH_3)_3$, gelbliches Öl. — *Orcindikohlensäuremethylester*, $CH_3.C_6H_3O_2(CO_2CH_3)$... mit Hilfe von Na_2CO_3 dargestellt, F. 55°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1874—... 16/9. [26/7.] Lemberg. Chem. Lab. d. techn. Hochsch.) v. SODEN.

R. Heuck, *Über die Kondensation von aromatischen Aldehyden mit Cyana... amid, Malonamid und Malonitril.* Die Wasserstoffatome der an eine Cyan- u... eine Säureamid- oder an zwei Cyan- oder zwei Säureamidgruppen gebundene M... thylengruppe lassen sich leicht durch den Aldehydrest vertreten. So giebt Furf... mit Cyanacetamid *α-Cyan-β-furfurakrylsäureamid*, $C_4H_3O.CH : C<\begin{matrix}CN\\CONH_2\end{matrix}$, F. 1... Dasselbe wird durch Phosphorpentachlorid in *Furalmalonitril*, $C_4H_3O.CH : C<\begin{matrix}C\\C\end{matrix}$... F. 76°, verwandelt, welche Verb. auch aus Furfurol und Malonitril entsteht. D... das Kondensationsprod. aus Cyanacetamid und Furfurol die Amidgruppe intakt e... hält, wurde durch Verwandlung des Prod. in Cyanfurfurakrylsäurechlorid, F. 79°, ... in *Cyanfurfurakrylsäure*, F. 156°, bewiesen. Analog entsteht aus Cyanacetamid ... Benzaldehyd *α-Cyanzimmtsäureamid*, $C_6H_5.CH : C<\begin{matrix}CN\\CONH_2\end{matrix}$, F. 123°, und das ... *Benzalmalonitril*, $C_6H_5.CH : C(CN)_2$, F. 87°. Aus Furfurol und Malonamid entst... *Furalmalonamid*, $C_4H_3O.CH : C(CONH_2)_2$, F. 200°, und aus Benzaldehyd u. Mal... amid *Benzalmalonamid*, $C_6H_5.CH : C(CONH_2)_2$, F. 189—190°. (Ber. Dtsch. ch... Ges. **28**. 2251—56. Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochsch. 16/9.) BODLÄNDER.

J. W. Brühl, *Über Esterifizierung und Verseifung.* Prioritätsreklamation u... Polemik gegenüber R. WEGSCHEIDER (vgl. S. 397). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1... bis 1914. 16/9. [29/7.] Heidelberg.) FROMM.

Piotr. Jakimowicz, *Über die Darstellung von Thymolphtalid.* Bildet sich bei... gelinden Erwärmen von 2 Mol. gepulverten Thymols mit 1 Mol. Phtalylchlorid und... HCl-Entw. Die glasige Schmelze krystallisiert nach dem Auswaschen mit w. W... in farblosen Krystallen aus verd. h. A., F. 84—85°. Formel: $C_6H_4<\begin{matrix}CO—O\\C=(OC_{10}H_{13})_2\end{matrix}$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1876. 16/9. [26/7.] Lemberg. Chem. Labor. d. tech... Hochschule.) v. SODEN.

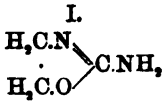
E. Erlenmeyer jun., *Über Isodiphenyloxäthylamin, ein Kondensationsprod... von Benzaldehyd und Glykokoll.* Neben dem bei der Kondensation mit NaOH (... I. 599) entstehenden Na-Salz der S. $C_6H_5.CH.OH.CH<\begin{matrix}N=CHC_6H_5\\COOH\end{matrix}$ bildet sich noch

ein zweiter, in A. l., in W. unl. Körper, welcher auch durch k. Einw. von Benzaldehyd und NaOH auf obiges Na-Salz gewonnen werden kann. Derselbe spaltet sich durch HCl in Benzaldehyd u. die Base *Isodiphenyloxäthylamin*, $C_6H_5CH(OH).CHNH_2.C_6H_5$, F. 128°, und ist die *Benzylidenverbindung* $\begin{array}{c} C_6H_5 \\ C_6H_5CH(OH).C-HN-CHC_6H_5 \end{array}$ derselben. Die Base giebt, mit Zn-Staub destilliert, Stilben u. mit HNO_3 oxydiert Benzil; über 130° erhitzt, zers. sie sich in Benzaldehyd und Benzylamin. Sie steht zum *Diphenyloxäthylamin* im gleichen Verhältnis wie das Isohydrobenzoïn zum Hydrobenzoïn. Die beiden genannten Basen und die beiden Hydrobenzoïne verhalten sich zu einander wie Traubens. zu Mesoweins., was direkt aus ihren Krystallbildern hervorgeht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1866—69. 16/9. [22/7.] Straſsburg. Univ.-Lab.) v. SODEN.

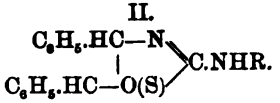
E. Bruns, *Über Darstellung der drei Nitraniline.* Vf. benutzt nach einer Mitteilung von Prof. FRIEDLÄNDER die verschiedene Basizität der drei Nitraniline zu ihrer Trennung. Die Nitrierung wird in konz. H_2SO_4 unter 0° passend im Nickeltiegel ausgeführt. Nach Vollendung der Rk. wird auf Eis gegossen u. mit Eiswasser versetzt, solange noch *o-Nitranilin* fällt. Das Filtrat hiervon wird mit gepulverter Soda versetzt. Hierbei fällt zunächst etwa gebildetes braunes Harz, dann ein gelbbrauner Nd., welcher *p-Nitranilin* ist, endlich *m-Nitranilin* rein gelb. Der Farbenumschlag ist scharf genug, um eine Trennung zu ermöglichen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1954—55. 16/9. [29/7.] Karlsruhe. Chem. Lab. techn. Hochsch.) FROMM.

H. G. Söderbaum, *Über einige vom Diphenyloxäthylamin sich ableitende heterocyklische Basen.* Die Harnstoffe und Sulfoharnstoffe, welche aus dem Diphenyloxäthylamin, $HO.CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).NH_2$, durch Isocyanate oder Senföle gebildet werden, können durch HCl (Wasserentziehung) oder Quecksilberoxyd (Schwefelwasserstoffentziehung) in heterocyklische Basen übergeführt werden, welche Vf. von GABRIEL's Äthylenpseudoharnstoff (I.) ableitet, und denen er deshalb die allgemeine Formel (II.) der *Dihydroazoxole*, bezw. *-azthiole* zuschreibt.

I.



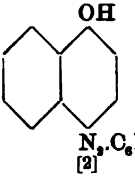
II.



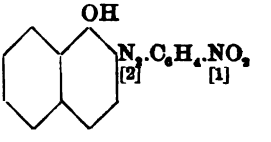
Diese neuen Verbb. bilden mit SS. Salze, wl. Chlorplatinate und sind unl. in Alkalien. Auf den angedeuteten Wegen entstehen so *Diphenyloxäthylharnstoff*, F. 215°, und hieraus durch HCl *4,5-Diphenyldihydro-2-amino-1,3-azoxol*, F. 153—154°, dessen Chloroplatinat bei 203° unter Zers. schm., *Diphenyloxäthylmethylschwefelharnstoff*, F. 136°, u. hieraus durch Quecksilberoxyd *4,5-Diphenyldihydro-2-methylamino-1,3-azoxol*, F. 158—159°, dessen Chloroplatinat sich bei ca. 215° zers., durch HCl dagegen *4,5-Diphenyldihydro-2-methylamino-1,3-azthiol*, F. 155°, dessen Chloroplatinat bei 220° unter Zers. schm. Analog werden gebildet *Diphenyloxäthylschwefelharnstoff*, F. 148—149°, *4,5-Diphenyldihydro-2-äthylamino-1,3-azoxol*, F. 141°, dessen Chloroplatinat bei 195 bis 200° unter Zers. schm., *4,5-Diphenyldihydro-2-äthylamino-1,3-azthiol*, F. 139°, dessen Chloroplatinat bei 185—188° unter Gasentwicklung schm. Die Harnstoffe und Sulfoharnstoffe mit aromatischen Substituenten werden von konz. HCl nur schwer angegriffen. Dargestellt wurden *Diphenyloxäthylphenylharnstoff*, F. 176°, *Diphenyloxäthylphenylschwefelharnstoff*, F. 171°, *4,5-Diphenyldihydro-2-phenylamino-1,3-azoxol*, F. 162 bis 163°, dessen Chloroplatinat sich bei 195—198° zersetzt, *Diphenyloxäthyl-o-tolylschwefelharnstoff*, F. 156—157°, und *4,5-Diphenyldihydro-2-o-tolylamino-1,3-azoxol*, F. 136—138°, dessen Chloroplatinat bei 220—225° unter Zers. schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1897—1903. 16/9. [27/7.] Gothenburg.) FROMM.

Eug. Bamberger und **Fr. Meimberg**, *Einige weitere Beobachtungen über Azofarbstoffe.* Die Isomerie der beiden Diazohydrate verschwindet bei den bisher unters. Umsetzungen. In den wenigen Fällen, in denen die Identität der entstehenden Prodd. noch nicht sicher erwiesen war (vgl. **95**. I. 1133) ist der Nachweis nachträglich noch erbracht worden. — Der Diazorest kann auch bei „freiem p-Punkt" in o-Stellung zum Phenolhydroxyl treten. Aus in HCl-Lsg. diazotiertem o-Nitranilin, α-Naphtol und Natriumacetat in alkoh. Lsg. erhalten Vff. *p-o-Nitrophenylazonaphtol* (I) dunkelrote Nadeln, F. 244—245°, deren Reduktionsprod. mit Eisenchlorid α-Naphtochinon liefert. Aus o-Nitrodiazobenzolmethylester und α-Naphtol in trockenem Bzl. erhalten Vff. ein Gemenge der p- und o-Verbb., aus dem durch nicht ganz einfache Methoden *o-o-Nitrophenylazo-α-naphtol* (II), F. 215—216°, braunrote Nadeln, gewonnen wird; die letztere Verb. liefert bei der Reduktion Phenylendiamin und 2-1-Amidonaphtol.

I.



II.



Die α-Naphtolfarbstoffe sind, gleichviel ob die Substituenten sich in o- oder p-Stellung befinden, in wss. Alkalien l., was sie von den β-Naphtolfarbstoffen unterscheidet. —

Dialkyl-o-toluidine gelten als unfähig mit Diazokörpern Farbstoffe zu erzeugen; in der That sind sie das nicht immer. So vereinigen sich p-Nitrodiazobenzolchlorid u. Dimethyl-o-toluidin ohne jede Gasentw., wenn in essigsaurer Lsg. ohne A. gearbeitet wird, u. analog p-Nitrodiazobenzolchlorid u. Diäthyl-o-toluidin zu *p-Nitrophenylazodiäthyl-o-toluidin*, dunkelorangerote Nadeln, F. 107,5 bis 108°. — Die eine Komponente eines Azofarbstoffes kann durch die Massenwirkung einer aromatischen Base oder eines Phenols verdrängt und durch die Reste dieses ersetzt werden. Diese Verdrängungserscheinung ist aber nicht allgemein. So entstehen, immer neben Methylanilin, aus p-Nitrophenylazomethylanilin durch α-Naphtylamin p-Nitrophenylazo-α-naphtylamin, durch α-Naphtol ein Gemenge der Naphtolfarbstoffe $NO_2.C_6H_4N_2.C_{10}H_6(OH)$[$OH^1.N_2^4$ resp. $OH^1.N_2^2$], durch β-Naphtol p-Nitrophenylazo-β-naphtol. Die entsprechenden Vers. mit p-Nitrophenylazoäthylanilin verlaufen durchaus analog. — Bei Kuppellungen mit α-Naphtol in alk. Lsg. entstehen häufig Bisazoverbb. So entsteht mit Diazobenzolchlorid neben dem alkalilösl. Benzolazo-α-naphtol zu 33% Bisphenylazo-α-naphtol, F. 190—191° (8° höher als KROHN angiebt), welches unl. in Alkali ist, analog mit diazotiertem p-Toluidin p-Tolylazo-α-naphtol und *Bis-p-tolylazo-α-naphtol* violetschwarzbraune Nadeln aus Xylol, 205—206°; ebenso aus p-Bromdiazobenzolchlorid *p-Bromphenylazo-α-naphtol*, welches entgegen der Angabe von MARGARY bei 237—238° schm., und *Bis-p-bromphenylazo-α-naphtol*, F. 233—235°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1887—97. 16/9. [17/7.] Zürich, eidgen. Polytechn. Chem. analyt. Lab.) FROMM.

H. Salkowski, *Über Esterbildung bei aromatischen Amidosäuren.* Das Chlorhydrat der p-Amidophenylessigs. verwandelt sich beim Umkrystallisieren aus sd. A. in das Chlorhydrat des p-Amidophenylessigesters. In der Kälte tritt die Esterbildung nicht ein. Durch Sodalsg. wird der freie Ester, F. 49,5°, aus dem Chlorhydrat abgespalten. Wie Äthylalkohol verhält sich auch Methylalkohol, norm. Propylalkohol und Amylalkohol, wie p-Amidophenylessigs. verhält sich auch die m-Verb. Salzsaure

m-Amidobenzoës. wird dagegen durch sd. A. nicht verestert, wohl aber salzsaure p-Amidohydrozimmts. sowohl durch Äthyl- wie Amylalkohol auch p-m- u. o-Amidozimmts. Auch die HBr, HJ u. HNO_3-Salze der p-Amidophenylessigs. erleiden durch sd. A. diese Veresterung. Bei einigen Verss. ergab sich, daſs die Veresterung des salzsauren p-Amidophenylessigesters fast $^7/_8$ der angewendeten S. betrifft. Vf. zieht hieraus die folgenden Schlüsse: 1. Aromatische Amidoss., deren Carboxyl nicht direkt an den Benzolkern gebunden ist, werden durch Kochen ihrer HCl-, HBr-, HJ-, HNO_3-Salze mit gesättigten einwertigen fetten Alkoholen zum gröſsten Teile verestert. 2. Die gegenseitige Stellung von Amidogruppe und carboxylhaltiger Seitenkette ist ohne Einfluſs auf diese Rk. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1917—23. 16/9. [29/7.] Münster i. W. K. Akad. Chem. Institut.) FROMM.

Emil Fromm, *Über geschwefelte Abkömmlinge der Imidodicarbonsäure.* Während es bisher noch nicht gelungen ist, durch Einw. von Halogenalkylen auf die Alkaliverb. des Imidodicarbonsäuredithiobenzylesters $HN(COSC_7H_7)_2$ (vgl. **92**. I. 817) Substitutionsprodd. darzustellen, gelingt diese Rk. mit Benzylchlorid leicht bei dem von FROMM u. JUNIUS beschriebenen (vgl. S. 109) Imidodicarbonsäuretrithiodibenzylester $HN<\begin{matrix}COSC_7H_7\\CSSC_7H_7\end{matrix}$; der letztere reagiert dabei augenscheinlich in einer tautomeren Form nach der Gleichung:

$$N<\begin{matrix}COSC_7H_7\\C<\begin{matrix}SC_7H_7\\SH\end{matrix}\end{matrix}+NaOH+C_7H_7Cl=NaCl+H_2O+C_7H_7S\,.\,CO\,.\,N:C(SC_7H_7)_2$$

unter Bildung von Kochsalz, W. u. einer neuen Verb., welche als *ψ-Imidodicarbonsäuretrithiotribenzylester* bezeichnet wird und bei 92° schm. Daſs dieses Verb. in der That die ihr zugeschriebene Konstitution zukommt, erhellt aus ihrer Zers. mit konz. KOH, bei welcher sie Benzylmerkaptan und NH_3, aber keine Spur Benzylamin liefert. — Die Rk., welche zur Bildung des Imidodicarbonsäuretrithiodibenzylesters führt (vgl. S. 109), lieſs hoffen, daſs es gelingen werde, aus Phenyldithiobiuret oder Phenylmethyldithiobiuret und Benzylmerkaptan unter der Einw. von konz. oder trockener HCl den Imidodicarbonsäuretetrathiodibenzylester zu gewinnen. In der That wird bei diesen Verss. Phenyldithiobiuret gar nicht angegriffen, und aus Phenylmethyldithiobiuret der Ammoniakrest nicht abgespalten, wohl aber der Methylanilinrest. Phenylmethyldithiobiuret und Benzylmerkaptan reagieren demnach unter der Einw. von HCl nach der Gleichung:

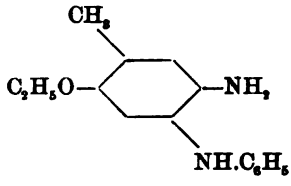
$$\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}>N.CS.NH.CS.NH_2+HCl+HSC_7H_7=\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}>NH.HCl+C_7H_7S.CS.NH.CS.NH_2$$

unter Bildung von salzsaurem Methylanilin und *Trithioallophansäureester*, schwefelgelbe Nadeln, F. 142—143°, welche sich in feuchtem Zustande an der Luft leicht zers. Die Hoffnung, durch Einw. von NH_3 auf diesen geschwefelten Allophanester das bisher unbekannte einfache Dithiobiuret $H_2N.CS.NH.CS.NH_2$ erhalten zu können, erfüllte sich nicht, indem der Trithioallophanester durch NH_3 schon in der Kälte in Benzylmerkaptan und Rhodanammonium zerfällt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1935—40. 16/9. [2/8.] Freiburg i. B. Chem. Lab. Abt. der med. Fak. [Prof. BAUMANN].) FROMM.

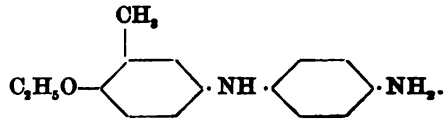
P. Jacobson, *Über das Verhalten von Axophenoläthern bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure.* (Forts. von S. 715.) I. *Reduktion der Benzolazokresetole* (o- und m-) von **F. K. Fertsch**, **Fr. Marsden** und **G. Schkolnik**. a. Die Reduktion des *Benzolazo-o-kresetols* (siehe NÖLTING und WERNER, **91**. I. 73) ergab als Hauptprod. das *o-Semidin*, höchst wahrscheinlich *2-Amido-4-methyl-5-äthoxydiphenyl-*

amin (I.) (F. 94—95°, prächtige Blättchen aus verd. A.; glänzende, fischschuppenähnliche, filzige Masse; sll. in Bzl.; ll. in A., Ä.. u. Eg.; zwl. in Lg.), in geringerer Menge ein *p-Semidin* (*4-Amido-3'-methyl-4'-äthoxydiphenylamin*) (II.) (F. 110—111°, glänzende, fast farblose Nädelchen aus Lg.; sll. in A., Ä., Bzl.; wenig l. in Lg.; mit $FeCl_3$ in verd. HCl-Lsg. tiefblau).

I.



II.

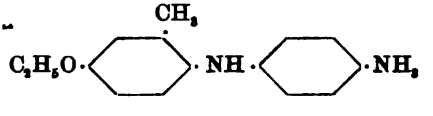


Derivate des *Orthosemidins:* 1. *Azimid*, $C_{15}H_{15}N_3O$ (F. 118°, farblose Nädelchen, resp. seidenglänzende, fischschuppenähnliche Masse; zll. in A., Lg.), erhalten mittels Amylnitrit. — 2. *Methenylverbindung*, $C_{16}H_{16}N_2O$ (F. 102°, derbe Kryställchen aus Lg.; basisch), erhalten durch Kochen der Base mit wasserfreier Ameisensäure. — 3. *Schwefelkohlenstoffderivat*, $C_{16}H_{16}N_2OS$ (F. 238—240°; erweicht bei 225°; Nadeln aus A.), durch Kochen mit CS_2 u. A. — 4. *Stilbazoniumbase*, $C_{29}H_{28}N_2O_2$ (F. 136°, glänzende, zitronengelbe Blätter aus A.; zll. in A.; sll. in Ä.; l. in Bzl., CS_2, Lg.; mit konz. HCl orangerote, mit konz. H_2SO_4 kirschrote Lsg.). — 5. *Anilidotoluchinon*, $C_6H_2(CH_3)(O_2)(NHC_6H_5)$ (F. 148°, violettrote, glänzende Nadeln aus A.; in konz. H_2SO_4 blauviolett l.), erhalten durch Oxydation mittels $FeCl_3$, liefert beim Kochen mit Anilin in alkoh. Lsg. das *Dianilidotoluchinon*, $C_6H(CH_3)(O_2)(NHC_6H_5)_2$ (F. oberhalb 300°, graues, schillerndes, krystallinisches Pulver). Letzteres ist von dem Dianilidotoluchinon (F. 232°, braune Nädelchen aus Eg.) von ZINCKE und HAGEN verschieden.

Derivate des *Parasemidins:* 1. *Monoacetylderivat*, $C_{17}H_{20}N_2O_2$ (F. 173°, schwach rosa Nädelchen in Rosettenform aus verd. A.; sll. in Eg., A.).

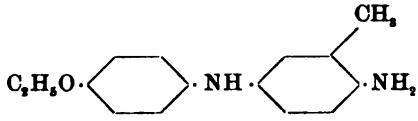
b. Die Reduktion des *Benzolazo-m-kresetols (2-Methyl-4-äthoxyazobenzol)*, $C_6H_5—N_2—C_6H_3(CH_3)(OC_2H_5)$ (F. 51,5°, orangerote Nadeln; ll. in A., Ä., Lg.), ergab als Hauptprod. ein *Parasemidin (4-Amido-2'methyl-4'-äthoxydiphenylamin)* (III.) (F. 61°, schwach rosagefärbte, abgestumpfte Prismen aus Lg.; ll. in A., Ä., Bzl.; wl. in Lg.) und ferner Spaltungsbasen (Anilin und m-Kresetidin). Ein Orthosemidin konnte nicht gefunden werden und war daher nur, wenn überhaupt, in ganz geringer Menge vorhanden.

III.



Derivate des *Parasemidins:* 1. *Monoacetylderivat*, $C_{17}H_{20}N_2O_2$ (F. 97—98°, Nadeln aus A. mittels W.), durch Kochen der Base mit Eg. — 2. *Diacetylderivat*, $C_{19}H_{22}N_2O_3$ (F. 153°, schwach blaugraue, derbe Prismen; ll. in A., Ä.; wl. in Bzl.), mittels Acetylchlorid. — 3. *Sulfoharnstoff*, $(C_{15}H_{17}N_2O)_2CS$ (F. 181,5°, glänzende, farblose Rhomboëder, resp. perlmutterglänzende Blättchen aus A., unl. in wss. Alkalien), mittels CS_2.

II. *Reduktion von Äthern der Toluolazophenole von* **Fr. Düsterbehn, J. Klein** *und* **G. Schkolnik**, s. *Die Reduktion des o-Toluolazophenetols (2'-Methyl-4-äthoxyazobenzol)* (s. NÖLTING und WERNER, **91**. I. 73) führte als Hauptprod. zu einem *Parasemidin*, dem *4-Amido-3-methyl-4'-äthoxydiphenylamin:*

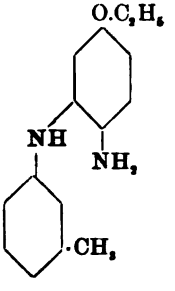


(F. 82°, farbl. Nadeln aus Lg.) u. zu den Spaltungsbasen: o-Toluidin u. Phenetidin.

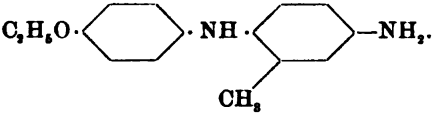
Derivate des *Parasemidins:* 1. *Chlorhydrat,* $C_{15}H_{18}N_2O.HCl$ (farblose, glänzende Blättchen aus verd. A.; beim Aufbewahren blau werdend. — 2. Diazojodid, $C_2H_5O.C_6H_4.NH.C_6H_3(CH_3).N:N.J$ (gelbrote Nadeln). — 3. *Monacetylderivat,* $C_2H_5O.C_6H_4.NH.C_6H_3(CH_3).NH.CO.CH_3$ (F. 156°, Nadeln aus verd. A.; leicht schwach violett werdend), mittels Eg. — 4. *Diacetylderivat,* $C_2H_5O.C_6H_4.N(COCH_3).C_6H_3(CH_3)NH.CO.CH_3$ (F. 180—181°, weiße, lichtbeständige Nadeln aus verd. A.), mittels Acetylchlorid. — 5. *Benzylidenderivat,* $C_2H_5O.C_6H_4.NH.C_6H_3(CH_3).N:CH.C_6H_5$ (F. 86—87°, Blättchen, l. in h. Lg.), mittels Benzaldehyd. — 6. *Oxybenzylidenderivat,* $C_2H_5O.C_6H_4.NH.C_6H_3(CH_3).N:CH.C_6H_4(OH)$ (F. 124—125°, grünlichgelbe Blättchen aus Lg.), mittels Salicylaldehyd.

b. *Reduktion des m-Toluolaxophenetols (3'-Methyl-4-äthoxyazobenzol),* $CH_3.C_6H_4.N:N.C_6H_4.OC_2H_5$ (F. 65°, orangerote Prismen aus A.; ll. in A., Ä., Bzl.; l. in Lg.). Bei derselben entstehen in annähernd gleicher Menge ein *Orthosemidin,* das *2-Amido-3'-methyl-5-äthoxydiphenylamin* (IV.), und ein *Parasemidin,* das *4-Amido-2-methyl-4'-äthoxydiphenylamin* (V.), $C_{15}H_{18}N_2O$ (F. 92—93°, farblose Nadeln; ll. in Ä., Bzl., A.; swl. in Lg.), ferner Spaltungsbasen. — Derivate des *Orthosemidins:* 1. *Azimid,* $C_{15}H_{16}N_2O$ (F. 110—111°, farblose Nadeln; ll. in A., Bzl., Eg.; l. in Lg.), aus dem

IV.

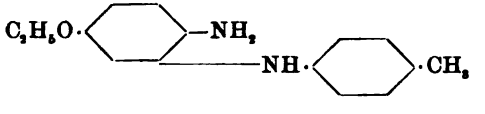


V.



Chlorhydrat mittels Amylnitrit. — 2. *Stilbazoniumbase,* $C_{29}H_{26}N_2O_2$ (F. 176°, sintert bei 173°; gelbe, glänzende Nadeln aus A.). — 3. *Nitrat der Methenylverbindung,* $C_{16}H_{16}N_2O.HNO_3$ (schwach graue, verfilzte Nädelchen). — Derivate des *Parasemidins:* 1. *Chlorhydrat,* $C_{15}H_{18}N_2O.HCl$ (farblose Blättchen aus h. W.; swl. in k. W.). — 2. *Monoacetylderivat,* $C_{17}H_{20}N_2O_2$ (F. 112—113°, Nadelsternchen aus Bzl.-Lg.; ll. in A., Eg., Bzl., wl. in Lg., h. W.).

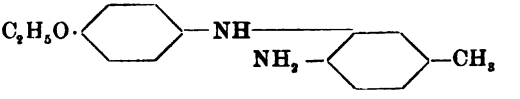
VI.



c. *Reduktion des p-Toluolaxophenetols (4'-Methyl-4-äthoxyazobenzol)* (s. Nölting und Werner, **91**. I. 73). Dieselbe geschah wegen der bei direkter Reduktion in saurer Lsg. eintretenden weitgehenden Spaltung zunächst in alkoh. Lsg., und wurde ein *Orthosemidin (2-Amido-4'-methyl-5-äthoxydiphenylamin* (VI.) oder *2-Amido-5-methyl-4'-äthoxydiphenylamin* (VII.) erhalten.

Ein quantitativer Reduktionsversuch unter „normalen Reduktionsbedingungen" lieferte 18% o-Semidin und 69% Spaltungsbasen (p-Phenetidin und p-Toluidin). — Derivate des *Orthosemidins:* 1. *Azimid,* $C_{15}H_{15}N_3O$ (F. 117—118°, farblose Blättchen aus Lg. und Eg.). — 2. *Stilbazoniumbase,* $C_{29}H_{26}N_2O_2$ (F. 144—146°; sintert von 141° an; gelbe Nadeln aus A.).

VII.



d. *Reduktion des p-Toluolazophenolisobutyläthers,* $CH_3.C_6H_4.N{=}N.C_6H_4.O.CH_2.CH(CH_3)_2$ (F. 90°, rötlichgelbe Blättchen aus verd. A.; ll. in Bzl., Ä., Lg.; l. in A.). Als Spaltungsprodd. traten *p-Toluidin* und *p-Amidophenolisobutyläther* auf, und war der Spaltungsbetrag bei normalen Reduktionsbedingungen in einem Falle 72%. Die Umlagerungsprodd. wurden nicht bestimmt.

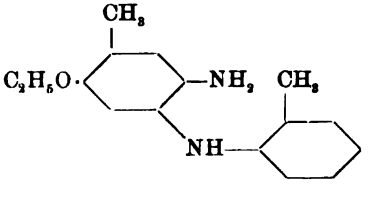
e. *Reduktion des p-Toluolazophenolbenzyläthers,* $CH_3.C_6H_4.N{:}N.C_6H_4.O.CH_2.C_6H_5$ (F. 128°, hellgelbe Blättchen aus Lg.; ll. in Ä. und Bzl.; l. in Lg.; wl. in A.). Die Spaltungsprodd. — *p-Toluidin* und *p-Amidophenolbenzyläther,* $NH_2.C_6H_4.O.CH_2.C_6H_5$ (F. 56°, farblose, seidenglänzende Blättchen; sll. in Ä.; l. in Bzl., A.; fast unl. in Lg.) — betrugen 78,5%. Die Umlagerungsprodd. wurden nicht bestimmt.

III. *Reduktion der Toluolazokresetole (o. u. m) von* **E. Heber, F. Henrich** und **C. Schwarz.** Die untersuchten sechs Azophenoläther entstehen aus dem o-, bezw. m-Kresol durch Kombination mit den drei isomeren, diazotierten Toluidinen und darauf folgende Äthylierung:

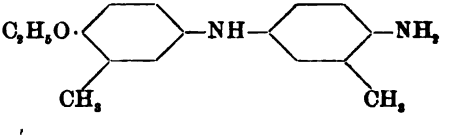
$$CH_3.C_6H_4.N{:}N.OH + C_6H_4(CH_3).OH = H_2O + CH_3.C_6H_4.N{:}N.C_6H_3(CH_3)OH.$$
$$CH_3.C_6H_4.N{:}N.C_6H_3(CH_3)(ONa) + C_2H_5Br =$$
$$NaBr + CH_3.C_6H_4.N{:}N.C_6H_3(CH_3)(OC_2H_5).$$

a. Die Reduktion des *o-Toluol-azo-o-kresetols (2',3-Dimethyl-4-oxyazobenzol),* $CH_3.C_6H_4.N_2.C_6H_3(CH_3)(OH)$ (F. 35—37°, rote, durchsichtige Krystallgruppen aus PAe.; siehe auch Nölting und Werner, **91.** I. 73) geschah stets unter „normalen Reduktionsbedingungen" und ergab 29% eines *o-Semidins* (höchstwahrscheinlich

VIII.



IX.

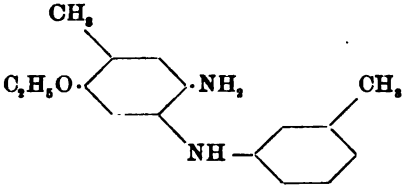


2-Amido-2',4-dimethyl-5-äthoxydiphenylamin) (VIII.), $C_{16}H_{20}N_2O$ (F. 78°, flache, spröde Prismen aus PAe.; an der Luft sich färbend; ll. in Ä., Bzl., h. A.), 36% eines *p-Semidins* (*4-Amido-3',3-dimethyl-4'-äthoxydiphenylamin*) (IX.) (F. 86°, farblose Blätter, an der Luft sich rötend; ll. in Ä., Bzl., h. A.; l. in Lg.) und 33% Spaltungsbasen.

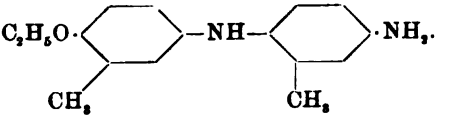
Derivate des *o-Semidins:* 1. *HCl-Salz* (Flocken, ll. in W.). — 2. *Schwefelkohlenstoffderivat,* $C_{17}H_{18}N_2OS$ (F. 253°, warzenförmig; aus A.). — 3. *Stilbazoniumbase,* $C_{30}H_{28}N_2O_2$ (F. 153°, gelbe Nädelchen aus A.). — 4. *o-Toluidotoluchinon.* $C_6H_2(CH_3)(O_2).NH.C_6H_4.CH_3$ (F. 145—146°, dunkle, lebhaft schillernde Blättchen, ll. in w. A.; wl. in k. A.), mittels $FeCl_3$.

Derivate des *p-Semidins:* 1. *Monoacetylderivat,* $C_{18}H_{22}N_2O_2$ (F. 143°, farblose Nädelchen aus verd. A.). — 2. *Sulfoharnstoff,* $(C_{16}H_{19}N_2O)_2CS$ (F. 179—180°, derbe Aggregate aus A.). — 3. *Diformylderivat,* $C_{16}H_{18}N_2O(CHO)_2$ (F. 146—147°, Nädelchen, ll. in A.). b. Reduktion des *m-Toluolazo-o-kresetols (3',3-Dimethyl-4-äthoxyazobenzol* (F. 46—47°, rotgelbe Tafeln aus A.), erhalten aus *m-Toluolazo-o-kresol (3',3-Dimethyl-4-oxyazobenzol)* (F. 115°, goldgelbe, glänzende Nädelchen aus Bzl.). Bei normalen Reduktionsbedingungen wurden 59% Umlagerungsbasen und 18% Spaltungsbasen erhalten. Erstere waren das *o-Semidin* (höchstwahrscheinlich *2-Amido-3',4-dimethyl-5-äthoxydiphenylamin*) (X.), $C_{16}H_{20}N_2O$ (F. 91—91,5°, farblose Nadelbüschel aus Lg.) und das *p-Semidin (4-Amido-2,3'-dimethyl-4'-äthoxydiphenylamin)* (XI.) (F. 99—100°, Nadeln aus Lg.; ll. in A.).

X.



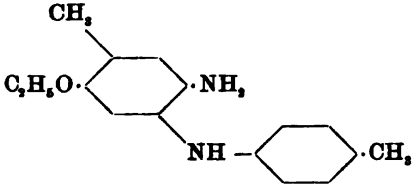
XI.



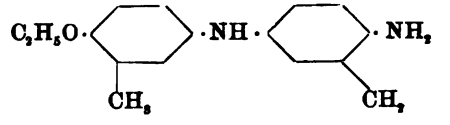
Derivate des *o-Semidins:* 1. *Aximid,* $C_{16}H_{17}N_3O$ (F. 83—84°, Blätter aus Lg.). — 2. *Stilbazoniumbase,* $C_{30}H_{28}N_2O_2$ (F. unscharf 137,5—140°, kanariengelbe Stäbchen aus A.). — 3. *m-Toluidotoluchinon,* $C_3H_2(O_2)(CH_3)(NH.C_6H_4.CH_3)$ (142°, purpurrote, sammtglänzende Nadeln), mittels $FeCl_3$.

c. Die Reduktion des *p-Toluolazo-o-kresetols (4',3-Dimethyl-4-äthoxyazobenzol)* (Eigenschaften, s. NÖLTING und WERNER, **91**. I. 73) unter normalen Reduktionsbedingungen führte zu 50% *Orthosemidin* (wahrscheinlich *2-Amido-4,4'-dimethyl-5-äthoxydiphenylamin*) (XII.), $C_{16}H_{20}N_2O$ (F. 76°, weiße Nädelchen aus Lg., verd. A., an der Luft violett werdend) und 21% Spaltungsbasen.

XII.



XIII.



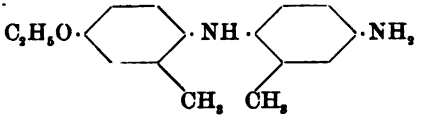
Derivate des *o-Semidins:* 1. *Chlorhydrat,* glänzende Krystalle, wl. in W. — 2. *Aximid,* $C_{16}H_{17}N_3O$ (F. 131°, farblose Blättchen, l. in A., Ä.). — 3. *Schwefelkohlenstoffderivat,* $C_{17}H_{18}N_2OS$ (F. 205—206°, weiße, leicht bläuliche Nadeln aus verd. A.). — 4. *Stilbazoniumbase,* $C_{30}H_{28}N_2O_2$ (F. 146—149°, unscharf; kanariengelbe, glänzende Nadeln, l. in A., Ä., Lg.).

d. Die Reduktion des *o-Toluolazo-m-kresetols (2',2-Dimethyl-4-äthoxyazobenzol)* (F. 64°, tiefrote, glänzende Nadeln aus A.), welches durch Äthylierung des *o-Toluolazo-m-kresols (2',2-Dimethyl-4-oxyazobenzol),* $CH_3.C_6H_4.N_2.C_6H_3(CH_3).OH$ (F. 112°, orangerote Tafeln aus Bzl.), gewonnen wird, ergab als Hauptprod. 43% *p-Semidin (4-Amido-2',3-dimethyl-4'-äthoxydiphenylamin)* (XIII.), $C_{16}H_{20}N_2O$ (F. 86°, lanzettförmige, weiße Blättchen, ll. in A., Ä., Bzl.; wl. in Ligroin), ferner 53% Spaltungsbasen. — Bei der Kombination von diazotiertem o-Toluidin mit m-Kresol trat neben o-Toluolazo-m-kresol noch *m-Kresoldisazo-o-toluol,* $(CH_3.C_6H_4.N_2)_2.C_6H_2(CH_3)(OH)$ (F. 188°, rotbraune Nadeln aus A.), auf.

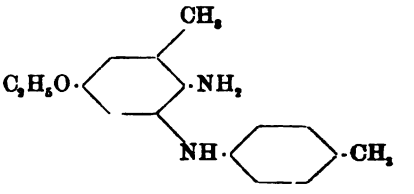
Derivate des *p-Semidins:* 1. *Sulfat,* $(C_{16}H_{20}N_2O)_2H_2SO_4$ (wl., farblose Nadeln). — 2. *Monoacetylderivat,* $C_{16}H_{19}N_2O(CO.CH_3)$ (F. 144°, bläulichweifse Stäbchen aus verd. A.). — 3. *Diacetylderivat,* $C_{16}H_{18}N_2O(CO.CH_3)_2$ (F. 115°, nicht ganz scharf; glänzende, weifse Krystalle aus Bzl. mittels PAe.).

e. Die Reduktion des *m-Toluolazo-m-kresetols (3'-2-Dimethyl-4-äthoxyazobenzol),* (F. 73°, rote Prismen aus A.), das durch Äthylieren des *m-Toluolazo-m-kresols (3',2-Dimethyl-4-oxyazobenzol)* (F. 106—107°, orangegelbe, rhombische Täfelchen aus Bzl.) dargestellt wurde, ergab als Hauptprod. 44% *p-Semidin (4-Amido-2',2-dimethyl-4'-äthoxydiphenylamin)* (XIV.) (F. 95—96°, farblose Prismen aus wenig Bzl. mittels Lg.; ll. in Bzl., A., Ä.) und 50% Spaltungsbasen.

XIV.



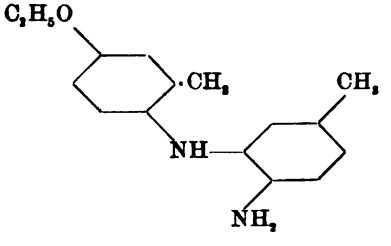
XV.



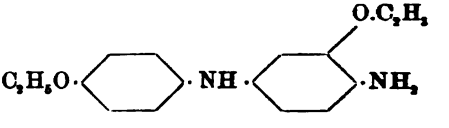
Derivate des *p-Semidins:* 1. *Monoacetylderivat,* $C_{16}H_{19}N_2O(CO.CH_3)$ (F. 116°, blafsrote, verfilzte Nadeln, ll. in A.). — 2. *Sulfoharnstoff,* $(C_{16}H_{19}N_2O)_2CS$ (F. 70 bis 72°, Krystalle aus wenig Methylalkohol).

f. Bei der Reduktion des *p-Toluolazo-m-kresetols (4',2-Dimethyl-4-äthoxyazobenzol* (F. 64°, orangerote Täfelchen aus A.) unter normalen Reduktionsbedingungen resultieren hauptsächlich Spaltungsbasen (68%). Von Umlagerungsbasen tritt ein *o-Semidin* (24%) von den Formeln XV. oder XVI. auf.

XVI.



XVII.



Derivate des *o-Semidins:* 1. *Chlorhydrat,* krystallinisch. — 2. *Stilbazoniumbase,* $C_{30}H_{28}N_2O_2$ (F. 178—179°; sintert bei 176°, kanariengelbe Nadeln, ll. in Ä., Bzl.; wl. in A.).

Das Kresetol wurde durch Äthylierung des *p-Toluolazo-m-kresols (4',2-Dimethyl-4-oxyazobenzol)* (F. 135°, orangerote Prismen aus Bzl.) gewonnen. Letzteres entsteht neben *m-Kresoldisazo-p-toluol* (F. 107°, rotbraune Nadeln aus A.) bei der Kombination des diazotierten p-Toluidins mit m-Kresol.

IV. *Reduktion des m-Xylolazokresetols* von **G. Schkolnik.** Durch Kombination von diazotiertem Xylidin mit Phenol resultiert neben vermutlich Disazoverb. das *m-Xylolazophenol (2',4'-Dimethyl-4-oxyazobenzol),* $(CH_3)_2.C_6H_3.N_2.C_6H_4.OH$ (F. 134°, braune Prismen aus Bzl.), welches Vf. in *Xylolazophenetol,* $(CH_3)_2.C_6H_3.N_2.C_6H_4.OC_2H_5$ *(2',4'-Dimethyl-4-äthoxyazobenzol),* überführte. Die Reduktion des letzteren unter normalen Reduktionsbedingungen führte zu einem Spaltungsbetrag von 74%.

V. *Reduktion von Axophenetolen* von **Friedrich Meyer.** Von den drei isomeren

Phenetidinen ausgehend, erhält man durch Diazotieren, Kuppeln mit Phenol und Äthylieren der Hydroxylgruppe:

$C_2H_5.O.C_6H_4.N:N.OH + C_6H_5OH = H_2O + C_2H_5O.C_6H_4.N:N.C_6H_4.OH.$
$C_2H_5O.C_6H_4.N:N.C_6H_4.ONa + C_2H_5J = NaJ + C_2H_5O.C_6H_4.N:N.C_6H_4.OC_2H_5,$

die drei Azophenetole, welche vom Vf. reduziert wurden.

a. Bei der Reduktion von *o-Phenetolazo-p-phenetol (2',4-Diäthoxyazobenzol)*, $C_2H_5O.C_6H_4.N_2.C_6H_4.OC_2H_5$ (F. 77—78°, braune, goldglänzende Blätter aus h. A.), resultieren als Hauptprod. (51%) ein *Parasemidin (4-Amido-3,4'-diäthoxydiphenylamin* (XVII.), $C_{16}H_{20}N_2O_2.HCl$ (F. 84,5°, farblose, glänzende, federartige Blätter aus Lg.; ll. in A., Ä., Bzl.), ferner 48% an Spaltungsbasen.

Derivate des *p-Semidins:* 1. *Chlorhydrat*, $C_{16}H_{20}N_2O_2.HCl$ (weiße, bald bläulich werdende Nadelbüschel, ll. in A.). — 2. *Sulfoharnstoff*, $(C_{16}H_{19}N_2O_2)_2CS$ (F. 154,5 bis 155°, glänzende, graue Blättchen aus A.). Obiges Azophenetol (F. 77—78°) wurde durch Äthylieren des *o-Phenetolazophenols (2'-Äthoxy-4-oxyazobenzol)*, $C_2H_5O.C_6H_4.N_2.C_6H_4.OH$ (F. 131°, glänzende, rotbraune Blättchen aus h. Bzl.), erhalten.

b. Die Reduktion von *m-Phenetolazo-p-phenetol (3',4-Diäthoxyazobenzol)* (F. 70 bis 71°, braune Krystalle aus Lg.) ergab 69% Umlagerungsbasen u. 24% Spaltungsbasen. Das Phenetol wurde durch Äthylierung des *m-Phenolazophenols (3'-Äthoxy-4-oxyazobenzol)* (F. 105—106°, glänzende, braune Blättchen) hergestellt.

c. Das *p-Phenetolazophenetol (4',4-Diäthoxyazobenzol)* wurde unter normalen Reduktionsbedingungen so gut wie vollständig gespalten. Dasselbe wurde aus dem *p-Phenetolazophenol (4'-Äthoxy-4-oxyazobenzol)* (F. 125—126°, statt nach Riedel F. 104,5°) gewonnen. (Liebig's Ann. **287**. 147—220. 6/7. [31/3.] Heidelberg. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

O. Widman, *Über Phenyl- u. Tribromphenylazocarbonsäure.* Aus Phenylsemicarbazid entsteht sowohl durch Natriumnitrit u. Essigs. als auch durch Amylnitrit das bereits von E. Fischer erwähnte *Nitrosophenylsemicarbaxid*, $C_6H_5.N(NO).NH.CO.NH_2$, F. 126—127°, welches schon bei längerem Aufbewahren, auch beim Erwärmen seiner alkoh. Lsg., besser beim Erwärmen der alkoh. Lsg. mit Amylnitrit, am besten durch Oxydation der heißen wss. Lsg. mit Kaliumpermanganat u. H_2SO_4 in *Phenylazocarbonamid*, $C_6H_5.N:N.CO.NH_2$, rote Nadeln, F. 114°, übergeht. Das Azocarbonamid l. sich in verd. NaOH leichter als in W., seine wss. Lsg. wird durch Essigs. u. Zinkstaub entfärbt. — Aus Phenylhydrazin und Chlorameisensäureester in äther. Lsgg. wird der *Phenylcarbaxinsäureäthyläther*, $C_6H_5NH.NH.COOC_2H_5$, erhalten, welcher mit H_2O krystallisiert, dasselbe bei 85° verliert, wasserhaltig bei 79—80°, wasserfrei bei 82—83° schm. und durch Eg. und Kaliumpermanganat in *Phenylazocarbonsäureäthyläther*, ein rotes Öl, übergeführt wird, das durch starkes NH_3 in das obige Phenylazocarbonamid übergeht. Salze der Phenylazocarbonsäure können durch Einw. von Alkalien auf den Ester gewonnen werden, wobei die rote Farbe in gelb umschlägt; diese Salze sind aber nicht rein dargestellt worden. Durch SS. wird die wss. Lsg. der Salze zers., es entweicht Stickstoff, und bildet sich Bzl. und Nebenprodd. Aus Tribromphenylhydrazin erhält Vf. analog *s-Tribromphenylsemicarbaxid*, F. 235—236°, aus diesem *s-Tribromphenylazocarbonamid*, F. 176°. Eine isomere Verb., welche Vf. im Hinblick auf die von anderen Autoren in ähnlichen Fällen beobachtete Stereoisomerie ausdrücklich sucht, kann nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Analog den oben beschriebenen Verbb. erhält Vf. *Tribromphenylcarbaxinsäureäthyläther*, F. 103°, *Tribromphenylazocarbonsäureäthyläther*, F. 72—73°, und aus diesem in reiner Form das Kaliumsalz der Tribromphenylazocarbons., welches trocken erwärmt mit lautem Knall explodiert. Auch das Natriumsalz wurde dargestellt. Durch Behandlung der verd. kalten Lsg. des Kaliumsalzes mit verd. H_2SO_4 erhält Vf. einen Nd. von *Tribromphenylazocarbonsäure*, welche sich nach wenigen Sekunden unter

Gasentw. und Zurücklassung von Tribrombenzol zers. — Tribromphenylhydrazin und Essigsäureanhydrid geben in der Kälte, das Chlorhydrat des Hydrazins u. Eg., bei längerem Kochen *β-Acettribromphenylhydrazid*, F. 188°. Kocht man das Hydrazin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, so entsteht *α-β-Diacettribromphenylhydrazid*, F. 144—145°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1925—31. 16/9. [29/7.] Genf. Univ. Lab.) FROMM.

O. Kühling, *Über die Oxydation des Tolualloxazins. II.* Wird das in der ersten Mittlg. (**94**. II. 686) beschriebene Bariumsalz, der als primäres Oxydationsprod. beschriebenen Dicarbons. mit HCl im Rohr auf 190° erhitzt, so bildet sich unter Abspaltung von CO_2 eine neue wl. S., welche bei raschem Erhitzen bei 284° schm., u. welcher der Vf. wegen ihrer Eigenschaften unter Ausschließung anderer Möglichkeiten die Formel $\begin{matrix}COOH.C & .N:C.NH.CO.NH_2\\ \ddot{C}H.N:CO\text{———}\dot{O}\end{matrix}$ erteilt. Diese S. entwickelt bei langsamem Erhitzen auf 250° Wasserdämpfe, wobei ein neues Prod. entsteht, welches erst bei 320° langsam sublimiert. Das Sublimationsprod. krystallisiert aus W., schm. über 310° und ist jedenfalls das einfache *Alloxazin* $\begin{matrix}CH.N:C.NH.CO\\ \dot{C}H.N:\dot{C}.CO.\dot{N}H\end{matrix}$, dessen saure Eigenschaften wohl vorzugsweise von der zwischen den zwei Carbonylgruppen stehenden Imidgruppe herrühren. Die Verb. wird durch mehrstündiges Kochen mit Ätzalkalien nicht verändert und erst durch schm. Alkalien zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1968—71. 16/9. [2/8.] Berlin. techn. Hochsch. organ. Lab.) FROMM.

M. Konowalow, *Über eine empfindliche Reaktion der primären und sekundären Nitroverbindungen.* Die Rk. mit HNO_2 ist bei Nitroverbb. mit höherem Molekulargewicht nicht empfindlich. Dagegen geben die Alkalisalze höherer Nitroverbb., z. B. α-Phenylnitropropan mit Eisenchlorid intensive rote Färbungen in wss. Lsgg., welche offenbar auf Bildung lösl. Fe-Salze beruhen. Diese Salze sind je nach der Zus. der betreffenden Nitroverb. mehr oder weniger in Ä., Bzl., Chlf., CS_2 l. und geben mit diesen Mitteln, aus wss. Lsgg. ausgeschüttelt, um so intensivere Rotfärbungen, je weniger sie selbst in W. l. sind. Bei Ausführung des Versuches wird die zu untersuchende Substanz mit KOH-Lauge einige Minuten oder mit Na-Alkoholat einmal durchgeschüttelt, das resultierende K-Salz mit wenig W. extrahiert, etwas Ä. (resp. Bzl. etc.) u. dann tropfenweise unter Schütteln Eisenchloridlsg. vorsichtig zugegeben. Überschuß von Alkali ist zu vermeiden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1850—52. 16/9. [20/7.] Moskau. Univ.-Lab.) v. SODEN.

H. Krümmel, *Über die Einwirkung von Halogenen und Thiophosgen auf Amidoxime* (vergl. **92**. I. 298). 1. Einwirkung von Brom auf Amidoxime. Dieselbe verläuft unter Bildung von Hydrazoximamidoverbb., welche auch entstehen, wenn man aus 2 Mol. eines Amidoxims 1 Mol. Hydroxylamin abspaltet. Sie sind die Zwischenprodd. zwischen Amidoximen und Azoximen:

$$6\,R.C:NOH.NH_2 + 4\,Br = 2\,R.C\begin{matrix}<^{NO}_{NH}>C.R\\ \dot{N}H_2HBr\end{matrix} + 2\,R.C:NOH.NH_2.HBr + N_2O + H_2O.$$

Bromwasserstoffsaures *Benzenylhydrazoximamidobenzyliden* scheidet sich aus einer konz. Lsg. von Benzenylamidoxim in Eg. ab, wenn man Brom zutropft. F. 132°. Durch NH_3 entsteht die freie Base, welche schon STIEGLITZ (**90**. I. 270) beschrieben hat. Das Bromhydrat bildet in alkoh. Lsg., mit Brom versetzt, ein rotes Dibromid, $C_{14}H_{12}N_2O.HBr.Br_2$.

Das p- Homobenzenylamidoxim und das m-Nitrobenzenylamidoxim liefern unter gleichen Bedingungen analoge Umwandlungsprodukte:

Bromwasserstoffsaures *p-Homobenzenylhydrazoximamido-p-homobenzyliden:*

$$H_3C^4.C_6H_4.C^1\lessgtr\begin{matrix}N.O\\NH\end{matrix}\gtrless C^1<\begin{matrix}C_6H_4.CH_3^4\\NH_2.HBr\end{matrix},$$

ist ein weifses Pulver, F. 178°; die freie Base schm. bei 125°. Durch Kochen mit A. oder Mineralsäuren entsteht das von SCHUBERT (**89**. II. 923) erhaltene *p-Homobenzenylazoxim-p-homobenzenyl*, F. 135°. Das obige Bromhydrat giebt wiederum ein orangegelbes Dibromid, $C_{16}H_{17}N_3O.HBr.Br_2$, F. 135°.

Bromwasserstoffsaures *m-Nitrobenzenylhydrazoximamido-m-nitrobenzyliden:*

$$O_2N^3.C_6H_4.C^1\lessgtr\begin{matrix}NO\\NH\end{matrix}\gtrless C^1<\begin{matrix}C_6H_4.NO_2^3\\NH_2.HBr\end{matrix},$$

ist ein weifses, bei 150° schm. Pulver. Bildet ein Dibromid, F. 142°. Die freie Base schmilzt bei 151°. In den üblichen Lösungsmitteln fast unlöslich. Beim Erhitzen des Bromhydrates mit Alkohol entsteht *m-Nitrobenzenylazoxim-m-nitrobenzenyl*, $O_2N^3.C_6H_4.C^1\lessgtr\begin{matrix}NO\\N\end{matrix}\gtrless C^1.C_6H_4.NO_2^3$, Krystallpulver, F. 138°.

2. **Einwirkung von Chlor und Jod auf Amidoxime.** Auch mit Hilfe von Chlorgas kann man die Amidoxime in Hydrazoximamidoderivate überführen. Den Dibromiden entsprechende Dichloride wurden nicht erhalten. Eine analoge Einw. von Jod konnte nicht beobachtet werden.

3. **Einwirkung von Thiophosgen auf Amidoxime.** Bei dieser Rk. bildet sich nach der Gleichung:

$$4RC:NOH.NH_2 + CSCl_2 = 2RC:NOH.NH_2.HCl + RC\lessgtr\begin{matrix}NO.CS.ON\\NH_2\quad H_2N\end{matrix}\gtrless C.R$$

neben Amidoximchlorhydrat ein Thiocarbonylderivat des Amidoxims, welches durch Alkalilauge in 1 Mol. Amidoxim u. 1 Mol. eines Azoximthiocarbinols, $RC<\begin{matrix}N.O\\N\end{matrix}\gtrless C.SH$, zerlegt wird (vergl. FALCK, Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 2470).

Thiocarbonyldibenzenylamidoxim, $C_6H_5.C(NH_2)NO.CS.ON(NH_2).C.C_6H_5$, wird erhalten beim Eintropfen von Thiophosgen zu in Bzl. suspendiertem Benzenylamidoxim, F. 96°. Die Lösungen zersetzen sich schnell. Beim Erwärmen mit Kalilauge entsteht *Benzenylazoximthiocarbinol*, $C_6H_5C\lessgtr\begin{matrix}NO\\N\end{matrix}\gtrless C.SH$, F. 131°. Analog zusammengesetzte Derivate liefert das p-Homobenzenylamidoxim, nämlich das *Thiocarbonyldi-p-homobenzenylamidoxim*, $H_3C^4.C_6H_4.C^1(NH_2)NO.CS.ON(NH_2)C^1.C_6H_4.CH_3^4$, F. 115°, aus welchem mit Alkali das *p-Homobenzenylazoximthiocarbinol:*

$$H_3C^4.C_6H_4.C^1\lessgtr\begin{matrix}NO\\N\end{matrix}\gtrless C.SH,$$

F. 135°, entsteht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2227—33. 16/9. [1/3. 92.] Berlin. I. Univ.-Lab.) MEYER.

Ch. Gassmann und **Eug. Krafft**, *Über Eugenolderivate. Eugenolessigsäure*, $C_6H_2(C_3H_5).(OCH_3)(OCH_2COOH)$, entsteht durch 20-stünd. Kochen von 65 g Eugenol mit 130 g NaOH-Lauge (30,6%ig) und 37,5 g Monochloressigs., Ausfällen der freien S. mit verd. HCl und Umkrystallisieren aus warmem W. oder verd. A.; Nadeln, F. 75°, mit H_2O-Dampf schwer flüchtig, ll. in A., Bzl., Lg. — *Isoeugenolessigsäure.* Darst. analog der Eugenolessigs. aus Isoeugenol oder aus Eugenolessigs. durch 20-stünd. Erhitzen mit 84 g KOH und 122 g Amylalkohol auf 145°, Abdestillieren des Amylalkohols und Fällen der S. mit verd. HCl bei 0—5°. Weifse Nadeln aus verd. A., F. 92—94°, ll. in Ä., Bzl., PAe. Auch durch Erhitzen auf 150°, bezw. 200° mit KOH u. wenig W. lagert sich die Eugenolessigs. in das Isoderivat um. — *Vanillinessigsäure*, $C_6H_2(CHO)(OCH_3)(OCH_2COOH)$. Zu einer Lsg. von 21,6 g Isoeugenol-

essigs., 4 g NaOH und 200 g W. werden 21,1 g Kaliumpermanganat, in 525 g W. gel. und 16 g Essigs. unter Rühren zugetropft. Die aufgekochte und filtrierte Lsg. wird eingedampft und mit HCl versetzt, wobei sich Vanillinessigs. in weifsen Krystallen, F. 188—190°, abscheidet. HCl greift die S. unter 180° wenig an. Durch Erwärmen von 1 Tl. Vanillinessigs. u. 2 Tln. PCl_5 auf 130° u. Eintragen der Schmelze in sd. W. erhält man *Vanillin*, durch Ä. aus der Lsg. extrahierbar: $C_6H_3(CHO)(OCH_3)(OCH_2COOH)$ giebt $C_6H_3(CHCl_2)(OCH_3)(OCCl_2COCl)$ und dieses $C_6H_2(CHO)(OCH_3)(OH)$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1870—72. 16/9. [22/7.] Klingenthal. Farbenfabriken von Oesinger & Co., u. Mühlhausen, Chemieschule.) v. Soden.

Karl Hell, *Über Eugenolderivate. Dibromeugenolmethyläther* entsteht leicht durch Lösen von Dibromeugenol in wss. NaOH-Lauge (Überschufs) u. Erhitzen mit überschüssiger CH_3J auf dem H_2O-Bade; weifse Krystalle, F. 29,5°. — *Dibromeugenolmethylätherdibromid*, $C_6HBr_2(OCH_3)_2C_3H_5Br_2$, Zutropfen von 5 g Br zu einer gut gekühlten Lsg. von 30 g reinem Dibromeugenoläther in 50 g absol. Ä.; silberglänzende Blättchen aus A., F. 65°, ll. in A., Ä., Eg., PAe. — *Monobromeugenolmethylätherdibromid*, $C_6H_2Br(OCH_3)_2C_3H_5Br_2$. 50 g Methyleugenol werden in 100 g absol. Ä. gel. und 30 ccm Br unter Kühlung zugetröpfelt; Ä. wird bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Weifse Nadeln aus A., F. 77°, geben mit Zn-Staub in alkoh. Lsg. *Monobromeugenolmethyläther*, $C_6H_2Br(OCH_3)_2C_3H_5$, farbloses Öl, K. 185° (40 mm). Freies Eugenol giebt immer fast ausschliefslich Dibromeugenoldibromid, Eugenolmethyläther (oder Äthyläther) nur das Dibromid eines Monobromsubstitutionsprod. — Durch Erhitzen von Dibromeugenoldibromid auf 100° (Rohr) mit 1 Mol. Br wird das *Tribromeugenoldibromid* als feste, amorphe M. erhalten, welche sich nicht krystallisieren läfst und mit Acetylchlorid ein kryst. *Acetylderivat*, F. 137°, liefert; das Tribromdibromid giebt ferner mit Zn und A. ein unreines *Tribromeugenol* und dieses eine kryst. *Acetylverbindung*. — Die Br-Derivate des Äthyleugenols wurden in analoger Weise erhalten. Das Acetat des Dibrommethyleugenoldibromids giebt, mit Chroms. in Eg. oxydiert, *Dibromveratrumaldehyd*, $C_6HBr_2(OCH_3)_2COH$, weifse Nadeln aus Ä., F. 122°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2082—87. 16/9. [13/8.] Stuttgart. Techn. Hochschule. Lab. f. allg. Chem.) v. Soden.

Carl Hell u. **B. Portmann**, *Über Derivate des Isoeugenols* (vergl. vorst. Ref. u. **95**. I. 1021). Isoengenol, in absol. Ä. gel., giebt 2 oder 3 Mol. Br unter Kühlung versetzt nach Verdunsten des Ä. bei gewöhnlicher Temp. das *Monobromisoeugenoldibromid*, F. 138—139°. Wendet man nur 1 Mol. Br an, so kann man sogar das aus PAe. in weifsen Krystallen erhältliche *Isoeugenoldibromid*, F. 86—87°, an der Luft l. zers., gewinnen. — *Methylisoeugenoldibromid*, schon früher von Ciamician u. Silber dargestellt. Vereinfachte Darst.: 5 g Methylisoeugenol in 5 g Ä. lösen u. berechn. Menge Br unter Kühlung mit kaltem W. zutröpfeln; das Bromid scheidet sich in weifsen Krystallen ab, ll. in A., PAe., Ä., Eg., F. 101°. — *Äthylisoeugenoldibromid*, $C_6H_2(OCH_3)(OC_2H_5)C_3H_5Br_2$, Darst. wie Methylderivat, F. 101—104°, weifse Blättchen. — Die Bromide reagieren mit Zinkstaub u. Eg. nicht, wohl aber mit Natriumalkoholat. Wird das Dibromid des Isoeugenoläthyläthers einige Zeit mit C_2H_5ONa in alkoh. Lsg. gekocht, bis kein NaBr. sich mehr abscheidet, so erhält man ein bei 177,5° u. 16 mm Druck sd. farbloses *Öl*, welches sich bei der Rektifikation gelblich färbt, ohne den K-Punkt zu ändern. D^{20} 1,039, Zus. $C_6H_2(OCH_3)(OC_2H_5).CH{=}C(OC_2H_5)CH_3$. Dieses Öl geht langsam an der Luft, rasch beim Zusammenbringen mit verdd. Mineralss. in eine farblose, krystallinische *Verb.* $C_6H_2(OCH_3)(OC_2H_5)CH{=}C(OH)CH_3$, F. 56—57°, über. Die Einw. von C_2H_5ONa auf Methylisoeugenoldibromid verläuft ganz gleich; das *Öl* $C_6H_2(OCH_3)_2CH{=}C(OC_2H_5)CH_3$ siedet bei 15 mm Druck bei 192—193° u. giebt mit verdd. SS. farblose *Krystalle* $C_6H_2(OCH_3)_2CH{=}C(OH).CH_3$, F. 58—59°. Ähnliche Resultate sind auch beim *Monobromanetholdibromid*

u. *Anetholdibromid* von A. HOLLENBERG im Laborat. des Vf. erhalten worden. Die Unters. dieser Rk. wird fortgesetzt. (Ber. Dtsch. chem Ges. **28**. 2088—93. 16/9. [13/8.] Stuttgart, techn. Hochschule. Lab. f. allg. Chemie.) v. SODEN.

August Pusch, *Diphenacylessigsäure und ihre Reduktionsprodukte.* Die von SATTLER bei der Behandlung von Chloralacetophenon mit Sodalsg. erhaltene Säure, F. 131—132°, hat sich nach den Unterss. des Vfs. identisch erwiesen mit der von KUES und PAAL aus Bromacetophenon und Natriummalonsäureester dargestellten *Diphenacylessigsäure*, $(C_6H_5.CO.CH_2)_2 : CH.COOH$. Die nach beiden Methoden gewonnenen Präparate ergaben bei der Reduktion mit Natriumamalgam Nadeln (aus Aceton) der *3.4-Diphenyldioxypentamethen-1-carbonsäure* (I.), also eines pinakonartigen Reduktionsprod., F. gegen 200°. Daneben hatte sich ein in Bzl. l. Öl gebildet, welches zu Krystallen vom F. 162—164° erstarrte, welche dieselbe Zus. hatten, wie die obige S. Das Isomere wird zunächst als *Allo-3.4-diphenyldioxypentamethen-1-carbonsäure* bezeichnet.

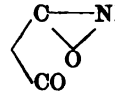
Die Reduktion der beiden Dioxyss. mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (am Rückflußkühler) ergab bei beiden SS. zwei stereoisomere *3.4-Diphenylpentamethencarbonsäuren* (II.), 1. F. 186—187°, in Bzl. wl., und 2. F. 150—152°, in Benzol sll. (Allosäure).

I. $\begin{matrix} C_6H_5.C(OH).CH_2 \\ C_6H_5.C(OH).CH_2 \end{matrix}\!>\!CH.COOH$ II. $\begin{matrix} C_6H_5.CH.CH_2 \\ C_6H_5.CH.CH_2 \end{matrix}\!>\!CH.COOH$

Theoretisch sind drei geometrisch isomere Modifikationen der Oxysäure, sowie der Diphenylcarbonsäure möglich; welche Konfiguration den vom Vf. aufgefundenen Säuren zukommt, läßt sich vorläufig nicht entscheiden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2102—6. 16/9. [15/8.] Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab.) MEYER.

August Pusch, *Über ein bromhaltiges Nebenprodukt von der Darstellung der Diphenacylessigsäure aus Bromacetophenon.* KUES und PAAL haben bei der Darst. des Diphenacylmalonsäureesters aus Bromacetophenon und Natriummalonsäureester ein in feinen Nadeln krystallisierendes bromhaltiges Nebenprod. gewonnen; wahrscheinlich denselben Körper erhielt Vf. beim Umkrystallisieren der Diphenacylessigsäure (s. voriges Ref.). Derselbe hat die Zus. $C_{18}H_{15}BrO_3$ (Molekulargewichtsbest.). Durch konz. Natronlauge wurde die Verb. in eine bromfreie S. vom F. 116—117° übergeführt. (Aus Materialmangel nicht analysiert.) Dieselbe lieferte mit Phenylhydrazin ein Hydrazon. Über diese Verbb. läßt sich mit Bestimmtheit noch nichts sagen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2106—7. 16/9. Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab.) MEYER.

G. Oddo, *Über die Konstitution der Isonitrosoketone.* Vf. hat *Isonitrosocampher* sowohl nach CLAISEN und MANASSE aus Amylnitrit, Natrium und Campher, als auch aus Natriumnitrit und Camphocarbonsäure dargestellt. Beide Präparate geben mit salpetriger S. Campherchinon, beide mit H_2SO_4 Campherimid, beider Natrium- und Silbersalze mit Jodäthyl denselben Äthyläther, F. 73°, welcher mit $^1/_2H_2O$ krystall., beide mit Benzoylchlorid nach BAUMANN's Methode dasselbe Benzoylderivat, F. 127—128°. Mit Acetylchlorid dagegen liefert der Isonitrosocampher aus der Camphocarbons. stets das Anhydrid $C_8H_{14}\!<\!\begin{matrix} CO \\ C:N.O.N:C \end{matrix}\!>\!C_8H_{14}$, F. 172°, von welchem ein Monoxim und ein Monohydrazon dargestellt wurden, während der Isonitrosocampher welcher nach der Methode von CLAISEN und MANASSE erhalten wurde, sich anders verhält. Der letztere liefert mit Acetylchlorid direkt ein noch nicht näher studiertes Prod., F. 222°, in äther. Lsg. aber eine dem Isonitrosocampher isomere Verb., welche zwar nur um wenige Grade niedriger schm. (151° statt 153°), sich aber in Alkalien

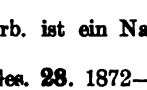
ohne Färbung l. und flüssige, beständige Methyl- und Äthylester (KK. 270° u. 278°) liefert. Vf. hält für diese Substanz die Formel C_8H_{14}  für wahrscheinlich und nimmt an, daſs die beiden Isonitrosocampher stereoisomer sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1915—16. 16/9. [29/7.] Palermo. Univ.-Lab.) FROMM.

W. Will, *Naphtazarin aus δ-Tetranitronaphtalin (1.2.5.8).* Bei der Reduktion des δ-Tetranitronaphtalins (1.2.5.8) (**95**. I. 782) mit Zinn u. rauchender HCl scheidet sich das Zinndoppelsalz der Amidoverb. aus. Dasselbe giebt in wss. Lsg. mit Natronlauge gekocht bronzeglänzende Tafeln, welche sich in A. u. W. rotviolett lösen. Durch HCl wird die alkoh. Lsg. unter Abscheidung eines blauen, feinkörnigen Nd.'s gefällt, welcher sich in W. mit kornblumenblauer Farbe löst. Wahrscheinlich liegt hier das Chlorhydrat eines *Amidodiimidonaphtols* vor. Wird die wss. Lsg. des Salzes mit HCl angesäuert, so schlägt die Farbe allmählich in violett u. rot um, u. es fallen beim Erkalten rotbraune Flocken von *Naphtazarin* aus. Ausbeute 50—60% der theoretischen. Diese Umsetzung liefert den einfachsten Beweis für die Stellung der Sauerstoffatome in Naphtazarin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2234—35. 14/9.) MEYER.

P. Friedländer, *Untersuchungen über isomere Naphtalinderivate.* Das von O. N. WITT beschriebene Acetonaphtol, welches wohl als p-Acetonaphtol angesehen worden ist, ist nach Vf. o-Acetonaphtol. Vf. gewinnt dies *2-Aceto-1-naphtol*, F. 103°, K. 325°, nach der von WITT gegebenen Vorschrift unter Vermeidung der Dest. Dasselbe läſst sich schwer alkylieren; sein Äthyläther, K. ca. 320° (der Äthyläther der 1,4-Verb. schm. bei 78—79°), liefert ein Phenylhydrazon, F. 117°, sein Methyläther ist gleichfalls flüssig. Die Hydrazinverb. des Acetonaphtols, F. 165°, ist sehr zers., das Oxim schm. bei 168—169°. Mit Anilin liefert das Acetonaphtol eine durch verd. SS. leicht spaltbare Verb. $C_{10}H_6(OH)C(N.C_6H_5)CH_3$, F. 118°, mit Diazoverbb. säureunechte Farbstoffe, mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade *2-Aceto-1-naphtol-4-sulfosäure*, weiſse, in A. u. Ä. ll. Nadeln, deren Bariumsalz mit $5H_2O$ krystallisiert. Die Stellung 4 für die Sulfogruppe ergiebt sich aus der Unfähigkeit der Verb., sich mit Diazoverbb. zu verbinden, und aus der Überführbarkeit in *2-Aceto-4-nitronaphtol*, F. 157°, welches auch bei direkter Einw. von HNO_3 auf Acetonaphtol entsteht und ein rotgefärbtes Phenylhydrazon, F. 221°, liefert. Durch Reduktion der Nitroverb., bequemer durch Behandlung von Benzolsulfosäureazoacetonaphtol mit Zinnchlorür erhält man *2-Aceto-4-amidonaphtol*, dessen Acetylverb. bei 107° schm. Mit Chlorkalklsg. liefert das Amidoacetonaphtol *Acetonaphtochinonchlorimid*, F. 137°, mit Eisenchlorid in verd. salzsaurer Lsg. das sehr zers. *Aceto-α-naphtochinon*, F. 78°. — Die bisher vorliegenden Angaben über 1,3-Naphtylendiamin bedürfen der Ergänzung und Korrektur, da dieselben an einem nicht ganz reinen Material studiert sind. Aus 1,3,8-Naphtylamindisulfosäure wird durch Einw. von Natriumamalgam oder Kochen mit H_2SO_4 die α-Sulfogruppe (8) entfernt, die so entstehende *1,3-Naphtylaminsulfosäure* bildet ein wl. Bariumsalz, welches mit H_2O krystallisiert, beim Diazotieren eine wl. Diazoverb., welche beim Kochen mit H_2SO_4 in *1,3-Naphtolsulfosäure* übergeht. Beim Schm. mit KOH wird die Sulfogruppe schwierig eliminiert, und es entsteht *1,3-Amidonaphtol*, F. 185°, aus welchem schon durch Kochen in schwach saurer Lsg. die Amidogruppe abgespalten wird. Mit Azofarbstoffen giebt das 1,3-Amidonaphtol in schwach saurer wie in alk. Lsg. identische, gelbe Farbstoffe. Die Monoacetylverb. des Amidonaphtols schm. bei 179°. Durch Erhitzen mit konz. wss. NH_3 auf 150° wird das Amidonaphtol in *1,3-Naphtylendiamin*, F. 96°, verwandelt, dessen Sulfat u. Chlorhydrat in W. ll., in überschüssiger S. wl. sind, welches mit Diazoverbb. gelbstichige Farbstoffe liefert, und dessen Diacetylverb. bei 263° schm. (C. URBAN giebt

154—156° an). Reduziert man reines 1,3-Dinitronaphtalin, so erhält man ein durchaus identisches Diamin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1946—53. 16/9. [29/7.] Karlsruhe. Techn. Hochsch. Chem. Lab.) FROMM.

P. Friedländer u. **J. Weisberg**, *Über einige parasubstituierte α-Naphtoësäuren. 1.4-Nitronaphtonitril*, $C_{10}H_6NO_2CN$, wird in bekannter Weise durch Einw. von CuCN auf die Diazoverb. des 1.4-Nitronaphtylamins, welches am besten durch Nitrieren von Naphtyloxamins. gewonnen wird, dargestellt; gelbe Nadeln, F. 119°, aus verd. Essigs. Ganz rein u. fast farblos erhält man es durch Destillation mit überhitzten H_2O-dämpfen, F. 133°. Durch Reduktion des Nitronitrils mit $SnCl_2$ u. HCl entsteht das *1.4-Amidonaphtonitril*, F. 174°; *Acetylverb.*, F. 189,5°. Die Base liefert nach der SANDMEYER'schen Rk. das *1.4-Chlornaphtonitril*, Nadeln, F. 110°. Nitronaphtonitril giebt, in A. gel., mit etwas KOH u. 3%ig. H_2O_2-Lsg. bei 40° geschüttelt *1.4-Nitronaphtoësäureamid*, $C_{10}H_6NO_2CONH_2$, gelbe Nadeln, F. 218°; beide, das Nitril u. das Amid lassen sich schwer verseifen u. gehen beim Kochen mit $Ba(OH)_2$-W. in *1.4-Nitronaphtoësäure*, gelbliche Nadeln, F. 220°, über. *Äthyläther*, F. 54°. *1.4-Amidonaphtoësäure*, $C_{10}H_6(NH_2)COOH$, entsteht am einfachsten durch Einleiten von H_2S in stark ammoniak. Lsg. von Nitronaphtoes. unter Erwärmen od. durch NaOH-Lsg. u. $FeSO_4$. Die S. bildet bräunliche Nadeln, F. 177°, ll. Alkalisalze u. mit Schwermetallen wl. flockige Ndd. u. wird durch SS. fl. in Naphtylamin übergeführt. *Acetylverb.* krystallisiert gut. *Amidonaphtoësäureamid*, F. 175°, entsteht durch Reduktion des Nitroamids mit $SnCl_2$. Durch Kochen von Chlornaphtonitril mit 2 Vol. 50%ig. Essigs. u. 1 Vol. konz. H_2SO_4 bildet sich *1.4-Chlornaphtoësäure*, weiße Nadeln, F. 210°. — (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1838—43. 16/9. [15/7.] Karlsruhe, Chem. Lab. d. techn. Hochsch.) V. SODEN.

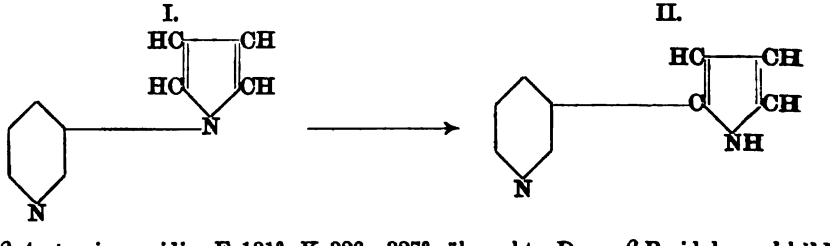
R. J. Knoll u. **Paul Cohn**, *Über Naphtylindoxazen. o-Bromphenylnaphtylketon* (**95**. I. 1146) geht sehr schwer in das Oxim über; man erhitzt am besten das Keton mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat, A. u. einigen Tropfen HCl 196 Std. im H_2O-Bad (Rohr). Umkrystallisieren aus A. Dieses vermeintliche *Oxim*, $C_6H_4Br.C{-}NOH.C_{10}H_7$, F. 165°, ist unl. in Lauge u. gegen FEHLING'sche Lsg. inaktiv. Durch Kochen mit alkoh. KOH erhält man aus dem Oxim ein gelbliches, bald erstarrendes Öl. Die neue Verb. ist ein Naphtylindoxazen,  , F. 92 bis 93°. — (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1872—73. 16/9. [25/7.] Wien, chem. Univ.-Lab. v. Prof. LIPPMANN.) V. SODEN.

Werner Heffter, *Über einige Abkömmlinge der Anthracen-β-monosulfosäure u. das Anthrathiol.* Das Natronsalz der β-Anthracenmonosulfos. wird technisch aus Anthracen und verd. H_2SO_4 hergestellt. Durch Phosphorpentachlorid wird es in *Anthracen-β-monosulfochlorid*, $C_{14}H_9.SO_2Cl$, F. 122°, verwandelt. Aus diesem wurde das Sulfamid, F. 261°, das Sulfanilid, F. 201°, das Dimethylanilid, F. 165°, und das Phenylhydrazid, F. 210°, gewonnen. Durch Einw. von Brom auf das Sulfochlorid entsteht das bei 125° schm. *Tetrabromanthracensulfochlorid.* Analog wird das tetrabromanthracensulfosaure Natron, $C_{14}H_5Br_4.SO_3Na + 4H_2O$, dargestellt. Durch Behandlung des Sulfochlorids mit den wasserfreien Alkoholen wurde der Anthracensulfosäuremethylester, $C_{14}H_9SO_2CH_3$, F. 157°, und der bei 160° schm. Äthylester dargestellt, sowie in analoger Weise der Anthrachinonsulfosäuremethylester, F. 123°, und der Äthylester, F. 125°. Durch Erhitzen des Sulfochlorids mit W. auf 140° wurde Anthracenmonosulfos. dargestellt. Bei der Einw. von Zinkstaub auf das Sulfochlorid entsteht als Zwischenprod. die *Anthracenmonosulfinsäure*, $C_{14}H_9SO_2H$, und aus dieser das *β-Anthrathiol*, $C_{14}H_9SH$, welches mit Quecksilberchlorid die Verb.

$C_{14}H_9SHgCl$ giebt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2258—64. Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochsch. 16/9.) BODLÄNDER.

Fr. Konek von Norwall, *Erwiderung*. Vf. bemerkt zu der von O. HESSE an seiner Arbeit: „Über Hydrierungsverss. mit Cinchonin" geübten Kritik (S. 226), dafs er bei den nach ZORN's Angaben ausgeführten Verss. stets als einziges faſsbares Prod. eine Verb. erhalten habe, welche mit dem *Hydrochlorcinchonin* KÖNIG's (und demnach auch mit seinem eigenen) in F., Krystallform u. Löslichkeit übereinstimmte, also mit ihm identisch war. Das *Hydrochlorapocinchonin* HESSE, F. 197°, wurde nie erhalten, wohl aber eine Verb. vom F. 213—214°, welche chemisch mit obiger identisch war. Dieses abweichende Ergebnis mag allerdings auf verschiedener Reinheit der Ausgangsmaterialien beruhen. Eine Behandlung der Verb. mit alkoh. KOH und die Bestimmung der optischen Drehung des dabei erhältlichen Isocinchonins wurde nicht ausgeführt. Vf. hält die aus „reinem Cinchonin" nach ZORN u. HESSE's Angaben gewonnenen Verbb. für identisch mit KÖNIG's „Hydrochlorcinchonin". (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1843—44. 16/9. [8/7.] Budapest.) v. SODEN.

Amé Pictet und **P. Crépieux**, *Über Phenyl- und Pyridylpyrrole und die Konstitution des Nikotins*. Durch Dest. des schleimsauren Anilins entsteht *n-Phenylpyrrol*, K. 234°, welches bei der Dest. durch eine schwach rotglühende Röhre zu einem Teile in ein c-Phenylpyrrol übergeht. Die Trennung beider gelingt entweder durch Behandlung mit Natrium, mit welchem das c-Phenylpyrrol eine Verb. liefert, oder durch fraktionierte Krystallisation aus A. oder Lg. Daſs ein c-Phenylpyrrol vorliegt, geht auſser aus der Bildung der oben erwähnten Natriumverb. auch aus dem Auftreten von Benzoës. bei der Oxydation hervor. Vff. halten dieses Phenylpyrrol, F. 129°, K. 271—272°, für *α-Phenylpyrrol*, da sie voraussetzen, daſs die beschriebene Umlagerung analog der Umlagerung des n-Acetylpyrrols in α-Acetylpyrrol verläuft. Ein Vers., Succinanil in c-Phenylsuccinimid umzulagern und so auf Umwegen zu einer Konstitutionsbestimmung zu kommen, miſslang, da statt des gesuchten Umlagerungsprod. nur symmetrischer Diphenylharnstoff auftrat. — Durch Dest. von β-Aminopyridin (vgl. **94**. I. 907 u. **95**. I. 845) mit Schleims. erhalten Vff. *n-β-Pyridylpyrrol* (I.), K_{780}. 250,5—251°, D^{24}_4. 1,1044, welches durch Dest. mit Essigsäureanhydrid von beigemengtem β-Aminopyridin getrennt wird, indem das letztere dabei

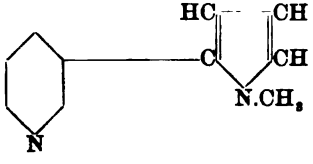


in *β-Acetaminopyridin*, F. 131°, K. 326—327°, übergeht. Das n-β-Pyridylpyrrol bildet ein Pikrat, F. 178°, ein Chloroplatinat, F. 190° unter Zers., ein Quecksilbersalz, F. 189°, und ein Jodmethylat, F. 241°, und wird bei der Dest. durch eine schwach glühende Röhre in *α-β-Pyridylpyrrol* (II.), F. 72°, umgewandelt, dessen Pikrat bei 182° schm., dessen Platinsalz sich bei 150° zers., dessen Quecksilbersalz bei 178 bis 179°, und dessen Jodmethylat bei 170—171° schm. Durch die Bildung einer Kaliumverb. wird bewiesen, daſs das letztgenannte Pyridylpyrrol eine c-Verb. ist, aus der Analogie schlieſsen Vff., daſs es eine α-Verb. ist.

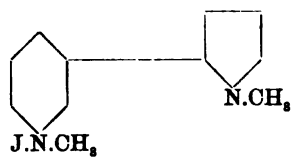
Da das Nikotin nach PINNER u. a. n-Methyl-α-β-pyridylpyrrolidin ist, muſs dem Nikotyrin die Formel III. des Methylderivates eines α-β-Pyridylpyrrols zukommen.

Durch Behandlung der Kaliumverb. ihres Pyridylpyrrols mit Jodmethyl erhalten Vff. das Jodmethylat einer methylierten Verb. (IV.), F. 207°, welches sehr nahe Übereinstimmung mit dem Nikotyrinjodmethylat, F. 211—213°, von BLAU zeigt. Nikotyrin selbst darzustellen, ist zwar noch nicht gelungen, Vff. setzen aber ihre Versuche in gröfserem Mafsstabe fort. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1904—12. 16/9. [25/7.] Genf. Univ.-Lab.) FROMM.

III.



IV.



A. Pinner, *Über Nikotin.* Vf. polemisiert gegen V. OLIVERI (**95**. I. 750), verwirft dessen Nikotinformel von vornherein und weist demselben Experimentalfehler nach. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1932—35. 16/9. [5/8.].) FROMM.

Ed. Lippmann, *Über das Apochinin und sein Drehungsvermögen.* Vf. polemisiert gegen O. HESSE (vgl. S. 138). Das Drehungsvermögen des Präparates vom Vf. ist zu $[\alpha]_D$ = —217,1° bestimmt worden, HESSE hat das Drehungsvermögen der amorphen Base zu —178,1° bestimmt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1971—72. 16/9. [5/8.] Wien. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

Wilhelm Königs, *Weitere Beiträge zur Kenntnis des Merochinens.* Es ist noch nicht gelungen, Merochinen (Brommerochinen) durch Entziehung von Wasserstoff (HBr) in eine nicht hydrierte Pyridincarbonsäure überzuführen. Das Carbxoyl des Merochinens ist wahrscheinlich an dasjenige Kohlenstoffatom gebunden, welches das eine der beiden Carboxyle der Cincholoiponsäure trägt. Bei der Darst. der Cincholoiponsäure aus Cinchonin nach SKRAUP wurde noch eine neue wasserhaltige S. erhalten, welche schwerer in W. l. ist und höher, über 300°, schm. oder sich zers. Die Chinaalkaloide sollen im Merochinenrest eine Vinylbindung enthalten, damit steht die folgende Beobachtung im Einklang. Das Additionsprod. von 2 Br an Cinchonin verliert durch sd. alkoh. KOH 2 HBr und liefert Dehydrocinchonin. Das letztere müfste demnach eine Acetylenbindung enthalten, deren direkter Nachweis bisher nicht geglückt ist. Bei der Oxydation mit Permanganat wird aber aus dem Dehydrocinchonin ein Atom Kohlenstoff in Form von CO_2 abgespalten und reichlich Cinchotenin gebildet. Da das Cinchotenin nun aber eine gesättigte Verb. ist, so kann das Dehydrocinchonin nicht etwa zwei Doppelbindungen, sondern mufs eine Acetylenbindung enthalten. Um den Sitz der Doppelbindung im Merochinen zu erforschen, studiert Vf. die Einw. von Brom auf Merochinen. Mit kaltem Bromwasser bildet das Merochinen *bromwasserstoffsaures Brommerochinen*, $C_9H_{14}BrNO_2.HBr$, F. 248—250°, welches ohne Wasser krystallisiert und identisch ist mit dem Bromderivat, welches gewonnen wird durch Bromierung der sirupösen Nebenprodukte der Chininsäure und Cinchoninsäure bei der Oxydation von Chinin und Cinchonin. Durch vorsichtige Reduktion wird das Brommerochinen in Merochinen zurückverwandelt. Durch Behandlung mit Silbernitrat und Salpetersäure werden nacheinander die zwei Bromatome des Salzes eliminiert, und es entsteht schliefslich *Oxymerochinen*, $C_9H_{15}NO_3$, F. 254°, dessen Chlorhydrat bei 208—210°, dessen Platindoppelsalz bei ca. 240°, dessen Golddoppelsalz gegen 181° schm. Das Oxymerochinen bildet eine Acetylverb., deren Aurochlorat bei 214° schm. Durch Erhitzen des bromwasserstoffsauren Brommerochinens mit Brom auf 100°, sowie durch Bromieren von salzsaurem Merochinenäthyläther in Chlf.-Lsg. entstehen höher gebromte Denivate, von denen eines bei 184° schm. Das letztere scheint das bromwasserstoffsaure Salz eines Tribrommerochinens oder Monobrommerochinendibro-

mids zu sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1986—91. 16/9. [9/8.] München, K. Akad. d. Wiss. Chem. Lab.). FROMM.

Loth, *Formylpiperidin.* Gleiche Moleküle Chloral und Piperidin geben glatt, im Autoklaven auf 100° C. erhitzt, Formylpiperidin u. $CHCl_3$. Das Formylpiperidin ist eine angenehm riechende, ölige Fl., in A. und W. ll., K. 220—221°; Pt-Salz, F. 171—172°. (Pharm. Ztg. **40**. 603. 14/9. Leipzig. Lab. v. R. H. PAULKE.) v. SODEN.

R. Thal, *Über ein bleihaltiges Opium.* Das gelieferte Opium war teilweise verschimmelt und mit metallischem Pb in Form sehr kleiner Blättchen versetzt (0,4% durch Abschlämmen des pulv. Opiums erhalten), wahrscheinlich um dadurch eine dunklere Färbung zu erzielen. (Pharm. Z. f. Rufsland **34**. 562—63. 3/9. Warschau. Lab. des Militärhospitals.) v. SODEN.

Ferd. Tiemann und **Paul Krüger**, *Über die Synthese eines Methylheptenons.* Für das durch Oxydation von Verbb. der Geraniolreihe (**94**. I. 151) u. durch trockene Destillation von Cineolsäureanhydrid (WALLACH, **90**. II. 514) entstehende Methylheptenon kommt zunächst die Formel:

$$CH_3CH.CH_2.CH{=}CH.COCH_3$$
$$\dot{C}H_3$$

in Betracht. Dasselbe sollte daher durch Kondensation von Isovaleraldehyd mit Aceton synthetisch darzustellen sein. — *Versuche zur Kondensation von Isovaleraldehyd mit Aceton.* Entgegen den Angaben von BARBIER u. BOUVEAULT (**94**. I. 459) entsteht bei dieser Kondensation im wesentlichen nur Diisovaleraldehyd u. nur geringe Mengen des gesuchten Ketons, obwohl das Kondensationsprod. deutlich den Geruch des Methylheptenons zeigt. Die zwischen 160—180° sd. Fraktion, welche das Methylheptenon enthalten müfste, verharzt zum gröfsten Teil bei der Einw. von Na u. A., während das aus Cineolsäureanhydrid gewonnene Keton quantitativ in das linaloolartig riechende Methylheptenol, K. 175°, übergeführt wird. Vff. schliefsen aus diesen Verss., dafs die für das Methylheptenon aus der Bildungsweise aus Citral sich ergebende, obige Formel nicht zutreffend ist. — *Kondensation von Isovaleraldehyd mit Acetessigester.* Der durch Einleiten von HCl in ein Gemisch dieser beiden Verbb. sich bildende Isoamylidenacetessigester, K. 237—241°, bildet mit alkoh. KOH eine ungesättigte S., K. 213—214°, mit 2½% iger wss. KOH bei niederer Temperatur wahrscheinlich die entsprechende Ketons. Bei der trockenen Destillation dieser Ketons bildet sich ein bei 255—260° sd. Öl, wahrscheinlich ein Polymeres des gesuchten Ketons. Es erhellt daraus, dafs das Methyl-2-hepten-4-on-6 ein sehr leicht veränderliches, von dem beständigen Methylheptenon verschiedenes Keton ist.

Kondensation von Isovaleraldehyd mit Acetylaceton. Durch 5—6 stünd. Digerieren eines Gemisches von 66 g Isovaleraldehyd, 75 g Acetylaceton, 150 g Eg., 150 g wasserfreien Na-Acetat und 150 g Essigsäureanhydrid, Fällen mit W. und Destillation im Vakuum entsteht ein Kondensationsprod., K_{18}. 100—102°, K. 218—220°, das *Methyläthylonheptenon.* Aus der zunächst entstandenen, aldolartigen Verb.

$$CH_3CH.CH_2{-}CH.OH.CH.CO.CH_3$$
$$\quad\quad|\quad\quad\quad\quad\quad\quad|$$
$$\quad CH_3\quad\quad\quad\quad\quad COCH_3$$

wird W. abgespalten, unter Bildung des Methyl-2-äthylon-5-hepten-3-on-6, welches ein durch Metalle vertretbares H-Atom enthält. Cu-Verb., $Cu(C_{10}H_{15}O_2)_2$, kann aus 60—70% ig. A. auskrystallisiert werden. Ca-Salz, weifse M. — Acetylabspaltung und Umwandlung in *Methyl-2-hepten-3-on-6* wird durch Einw. von W. auf das Ca-Salz bewirkt. Das durch Dest. mit Wasserdampf gewonnene Keton ist im Geruch von dem Kondensationsprod. von Isovaleraldehyd u. Aceton, sowie von dem natürlichen,

d. h. aus Cineols. etc. gewonnenen Methylheptenon nur von geübten Nasen zu unterscheiden. Die physikalischen Eigenschaften desselben, K. 163°, D^{20}. 0,8345, n_D. 1,4315, M. = 39,12 (berechnet für $C_8H_{14}O$ = 38,72) sind denen des natürlichen Methylheptenons sehr nahe. Mit Bisulfit wird eine kryst. Doppelverb. gebildet, aus welcher das Keton mit Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur abgeschieden wird, mit h. W. bildet sich ein l., durch Na_2CO_3 etc. nicht mehr zerlegbares Umwandlungsprod. — Oxim, flüssig, K_{25}. 122°, K_{15}. 108—110°. Oxim des natürl. Ketons K_{15}. 116°. — Semicarbazon wird leicht erhalten wenn eine durch Umsetzung von Semicarbazidchlorhydrat mit Natriumacetat, welches in Eg. gelöst ist, mit Semicarbazidacetat in Eg. bereitete Lsg. mit Methylheptenon versetzt wird. Aus verd. A. umkrystallisiert, zeigt dasselbe erst einen unregelmäfsigen F. Durch Umkryst. F. 115°. — Semicarbazon des natürlichen Ketons, F. 136—138°. Verschiedene Formen (vgl. WALLACH, S. 721) wurden nicht beobachtet. — Gegen Alkalien und SS. ist das synthetische Keton empfindlicher als das natürliche. Der zugehörige A. konnte daher noch nicht rein erhalten werden. Glatte Isomerisation des Ketons ist noch nicht gelungen. — Da dem natürlichen Methylheptenon keine der beiden Formeln (s. oben) zukommen kann, so mufs dasselbe nach der Formel:

$$CH_3.C(CH_3)=CH.CH_2.COCH_3$$

konstituiert sein. Die Richtigkeit der Formel ist durch die folgenden Unterss. von Linalool und Geraniol geprüft worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2115—26. 16/9. [29/7.*] Berlin.) HESSE.

Ferd. Tiemann u. **Fr. W. Semmler**, *Über das natürlich vorkommende Methylheptenon, Linalool u. Geraniol.* Um für die Formel des Methylheptenons (vorst. Ref.) neue Beweise zu erbringen, wurde dasselbe systematisch abgebaut. Die bei Oxydation in saurer Lsg. erhaltenen Resultate sind nicht beweiskräftig, da dabei leicht Verschiebungen der Doppelbindungen eintreten. Ein Keton von der für das natürliche Methylheptenon angenommene Formel, sollte bei Oxydation mit Kaliumpermanganatlsg. ein Glykoll der Formel (I.):

I.

$$CH_3.CHOH.CHOH.CH_2CH_2.CO.CH_3$$
$$\dot{C}H_3$$

bilden, welches bei energischer Oxydation Aceton u. *Lävulins.* bilden müfste. Dieses ist der Fall. Bei Oxydation von 50 g Methylheptenon, welches in 3 l Eisw. verteilt ist, mit einer Lsg. von 45 g $KMnO_4$ in 1—2 l k. W. und Versetzen der vom MnO_2 abfiltrierten Fl. mit 60 g CrO_3 und 90 g H_2SO_4 lassen sich im Wasserdampfdestillat reichliche Mengen Aceton nachweisen. p-Bromphenylhydrazon desselben F. 94—95°. Aus dem Destillationsrückstand läfst sich nach dem Ansäuern mittels Ausäthern *Lävulins*, K_{18}. 146°, F. 32—33°, gewinnen. Phenylhydrazon derselben F. 108°. Bei Oxydation mit viel $KMnO_4$ an Stelle des CrO_3 entsteht dieselbe S., aber in geringerer Menge. Bei gut geleiteter Oxydation mit CrO_3 ist die Ausbeute an beiden Oxydationsprodd. nahezu quantitativ.

Abbau des Geraniols und Linalools. Bei der Oxydation dieser beiden Alkohole wurde in gleicher Weise Aceton u. Lävulins. gewonnen. Oximidoderivat der Lävulins., $CH_3:C(NOH).CH_2.CH_2.COOH$, F. 95°. — *Konstitution des Linalools.* Aus der Oxydation u. aus dem Umstand, dafs Linalool ein optisch aktiver A. mit zwei Doppelbindungen ist, ergiebt sich die Formel (II). Die Überführung in Linaloolen, $C_{10}H_{18}$ (SEMMLER,

94. II. 765) stimmt mit dieser Formel überein. — *Konstitution des Geraniols, Citrals und der Geraniumsäure.* Da Geraniol ein optisch inaktiver, primärer A. ist, so ergiebt sich die Formel (III). — *Citral* ist nicht der zum Linalool, sondern zum

II. $CH_3.C(CH_3)=CH.CH_2.CH_2.C(OH).CH=CH_2$

III. $CH_3.C(CH_3)=CH.CH_2CH_2.C(CH_3)=CH.CH_2OH$

Geraniol gehörige Aldehyd. Linalool wandelt sich bei Oxydation in saurer Lsg. erst in Geraniol um (vgl. BARBIER u. BOUVEAULT, **93.** II. 58). Die aus ätherischen Ölen gewonnenen Alkohole: *Lavendol, Nerolol, Aurantiol, Licareol,* sind trotz ihrer etwas abweichenden Eigenschaften mit Linalool identisch. Das Citral wird am besten durch die Citryl-β-naphtocinchonins. (O. DÖBNER, **94**, I. 589) identifiziert. Semicarbazon ist nicht geeignet, da er in mehreren Modifikationen auftritt (vgl. auch O. WALLACH, S. 721). Die glatte Umwandlung des Citrals in Cymol beweist, wie leicht bei Einw. saurer Agenzien auf die Verbb. der Geraniolreihe Verschiebungen der doppelten Bindungen eintreten. Die von BARBIER und BOUVEAULT (**94.** I. 1157; II. 204) durch Oxydation von Citral u. Licareol erhaltene Methylheptenoncarbons. kann nicht die von diesen angegebene Konstitution haben. Möglicherweise ist dieselbe nur unreine Lävulins. gewesen. Das von diesen beobachtete Auftreten von Terebinsäure ist dagegen leicht erklärlich, da Linalool leicht in Terpinhydrat übergeht, aus welchem durch Oxydation sich Terebins. bilden kann.

Das von WALLACH durch Abspaltung von CO_2 aus den Thujaketonss. erhaltene ungesättigte Keton (**92.** II. 827; **93.** II. 444), sowie das von WALLACH durch Einw. von Zinkstaub und Eg. auf Pinoltribromid dargestellte, aliphatische Keton $C_{10}H_{16}O$ (**94.** II. 587) sind wegen ihres gleichen physikalischen u. chemischen Verhaltens dem Methylheptenon sicher analog zusammengesetzt, u. kommt für das Methylheptylenketon die Formel (IV), für das Keton, $C_{10}H_{16}O$ die Formel (V) in Betracht. Über

IV. $CH_3.C(CH_3)=C(CH_3).CH_2.CH_2CO.CH_3$,

V. $CH:CH_2.C(CH_3)=C(CH_3).CH_2.CH_2.CO.CH_3$

diese Beziehungen soll später berichtet werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28.** 2126—37. 16/9. [29/7.*] Berlin u. Greifswald.) HESSE.

Ferd. Tiemann u. **R. Schmidt**, *Über die Umwandlung von d- und l-Linalool und Geraniol in Terpinhydrat.* Bei tagelangem Schütteln von Linalool mit 20 Tln. 5%ig. H_2SO_4 wird dasselbe gel., durch Extraktion mit Ä. erhält man die entsprechende Menge *Terpinhydrat*, F. 117—118°, optisch inaktiv. Die Zwischenprodd. der Hydrolyse zu fassen, gelang nicht. — Geraniol verhält sich bei dieser Rk. ähnlich, doch scheinen in dem gewonnenen Terpinhydrat noch Zwischenprodd. zu sein, da dasselbe zunächst ölig ist u. erst langsam an feuchter Luft in Terpinhydrat übergeht. Diese Rkk. deuten für das Terpinhydrat die Formel:

$$CH_3C(OH)(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.C(OH)(CH_3).CH_2CH_2OH$$

an. Da aber Terpinhydrat leichter aus Pinen sich bildet, so kommen auch andere Formeln in Betracht, nämlich:

$CH_3.COH(CH_3).CH.CH_2.CH_2OH$
$CH_3 . CH_2CH_2CH.OH.CH_3$

oder

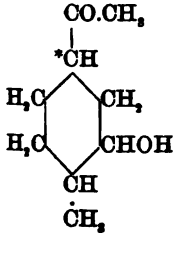
$CH_3C(OH).CH.CH_2CH_2OH$
$CH_3 . CH_2.CH_2CHOH.CH_3$.

Es würde dann eine Umwandlung des hydrolysierten Linalools in hydrolysiertes Pinen (Zwischenprod. Terpin) vor sich gehen. Die glatte Bildung des Metho-3¹-äthyl-heptanon-6-olids-1.3¹ bei der Oxydation von Trioxyhexahydrocymol weist darauf hin, dafs der Ring des Terpins sich leicht zwischen dem methylierten C-Atom und einem benachbarten öffnet. — Diese Rkk. zeigen von neuem, dafs die Übergänge von Camphern und Terpenen zum Cymol nicht einfache sind, sondern erst das Resultat mehrerer Rkk.

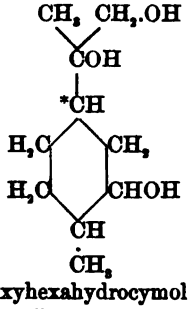
Das gleichzeitige Vorkommen von Verbb. der Geraniolreihe mit Terpenen in den Pflanzen wird jetzt verständlicher, andererseits auch der Übergang von Linalool und Geraniol in Terpene durch Einw. von SS. Es bildet sich erst Terpinhydrat, aus welchem leicht Terpene entstehen. — Die Synthese von Linalool und Geraniol ist jetzt ermöglicht, wie auch durch die Umwandlung derselben in Terpinhydrat ein Weg zur Synthese von Pinen u. Campher geebnet ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2137—40. 16/9. [29/7.*] Berlin u. Holzminden.) HESSE.

Ferd. Tiemann und **Fr. W. Semmler**, *Über den Abbau des Dihydrocarveols und Limonens.* Das Dihydrocarveol bildet nach WALLACH (**93**. I. 1020) analog dem Terpineol bei der Oxydation auch ein Trioxyhexahydrocymol. Man konnte daher erwarten, dafs diese Verb. bei weitergehender Oxydation auch ein dem Methoäthyl-heptanonolid (WALLACH, S. 444; TIEMANN und SEMMLER, S. 445; TIEMANN und SCHMIDT, S. 446) analoges Produkt bilden würde. Bei Einw. von 1 Mol. CrO_3 auf 1 Mol. $C_{10}H_{20}O_2$ (aus Dihydrocarveol) wurde eine unter 22 mm bei 155—156° sd. Fl. erhalten, welche nach Erstarren in Kältemischung und Umkrystallisieren aus Bzl. u. Lg. in weifsen Nadeln, F. 58—59°, gewonnen wurde. Dieser Verb. kommt nach den folgenden Verss. Formel I. zu und ist daher als *Methyl-1-äthylon-4-cyklohexanol-6* zu bezeichnen. Möglicherweise ist das erhaltene Oxydationsprod. ein Gemisch von einer cis- mit einer cis-trans-Konfiguration des Ketonalkohols, da es nicht ganz erstarrt. D^{22}. 1,0203, n_D 1,4734. Molekularrefraktion 42,92 (berechnet 43,13). — Oxim, $C_9H_{16}O{=}NOH$, anscheinend zwei stereoisomere Verbb., eine schmilzt bei 128°. — *Methyl-1-cyklohexanol-6-methylsäure-4* entsteht bei Einw. von Br und NaOH auf den Ketoalkohol, aus Gemisch von Essigäther u. Lg. umkrystallisiert, F. 153°. S. zersetzt Soda unter Entw. von CO_2. OH-Gruppe durch Überführen in das Phenylurethan nachgewiesen, F. 193—194°. — *m-Oxy-p-toluylsäure*, $C_6H_2.(CH)^1(OH)^6(COOH)^4$, entsteht beim Erhitzen der vorstehenden S. mit 6 Mol. Brom auf 190° (Rohr), F. 203°. Daneben entsteht p-Toluyls., F. 180°. — Aus diesen Unterss. folgt, dafs den Ausgangsmaterialien die Formeln II. und III. zukommen.

I.

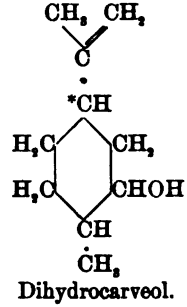


II.



Trioxyhexahydrocymol aus Dihydrocarveol.

III.

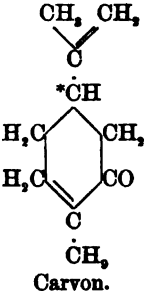


Dihydrocarveol.

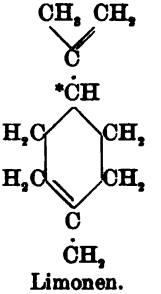
Aus den vorstehenden Unterss., sowie aus den bekannten Beziehungen des Carvons zum Limonen ergeben sich für diese Verbb. die Formeln IV. und V. — Die Über-

gänge von Carvol in Dihydrocarveol und weiter zum Trioxyhexahydrocymol u. zum Methyl-1-äthylon-4-cyklohexanol-6 finden ohne Änderung der optischen Aktivität statt. Das mit der Gruppe $C\lessdot^{CH_3}_{CH_2}$ in Verb. stehende, in den Formeln mit einem Stern bezeichnete C-Atom bedingt die optische Aktivität, im Gegensatz zu BAEYER's Ansicht (**95**. I. 381) ist also auch hier die Lehre vom asymmetrischen C-Atom bestätigt. Die Umwandlung von Carvol in Carvakrol, die anscheinend so glatt verläuft, kann nur das Resultat mehrerer Rkk. (wiederholte Anlagerung u. Abspaltung von H_2O) sein.

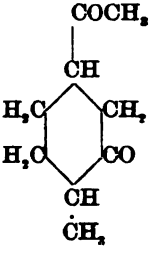
IV. Carvon.



V. Limonen.

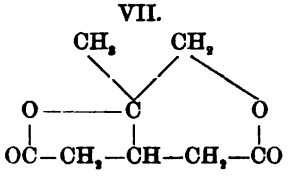


VI.



Abbau des Dihydrocarvons. Auch diese Verb. geht bei Oxydation mit $KMnO_4$ in ein dihydroxyliertes Prod. über, welches bei Einw. von Oxydation in das Diketon (Formel VI.) sich verwandelt, K_{22}. 152—160°. Dioxim, eine wl. Modifikation, F. 197 bis 198°, eine leichter l. Modifikation, F. 175—176°. — *Abbau des Carvons.* O. BEST (**94**. II. 25) hat durch Oxydation von Carvon mit $KMnO_4$ eine Oxyterpenyls. u. ein Dilakton erhalten. WALLACH (**94**. II. 196) bestätigte die Resultate, erhielt noch eine isomere zweibasische S. vom F. 94 bis 95°. Nach Ansicht der Vff. bildet sich auch hier unter Anlagerung von vier OH-Gruppen eine Verb., welche unter Abspaltung von W. in ein γ-δ-Dilakton (VII.) übergeht u. aufserdem Oxyterpenyls. bildet. Durch teilweise Hydroxylierung (Anlagerung von 2OH an die doppelte Bindung im Kern) bildet sich ein Methyl-1-metho-4[1]-äthenyl-4-cyklohexanon-6-diol-1,2, welches bei weiterer Oxydation in eine zweibasische S. $C_8H_{12}O_4 = \begin{matrix} HOOC.CH_2.CH.CH_2.COOH \\ H_2\dot{C}.C{=}CH_2 \end{matrix}$ übergeht. —

VII.

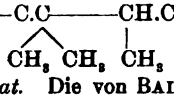
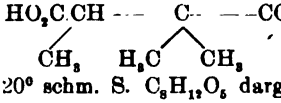


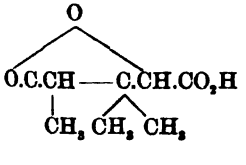
Diese Formel wird der isomeren S., F. 94—95°, welche WALLACH erhielt, zukommen. — Der vierwertige Alkohol, *Limonetrit* WAGNER's (**90**. II. 386) wird, wenn seine Konstitution der von Vff. angenommenen Formel des Limonens entspricht, bei der Oxydation eine Diketos. von der Formel $C_9H_{14}O_4 = \begin{matrix} HO_2C.CH_2.CH.CH_2.CH_2.COCH_3 \\ COCH_3 \end{matrix}$ bilden, welche bei Einw. von Br und NaOH in eine Tricarbonsäure von der Formel $C_7H_{10}O_6 = \begin{matrix} HO_2C.CH_2.CH.CH_2.CH_2.COOH \\ COOH \end{matrix}$ übergehen mufs. Die von den Vff. angestellten Verss. bestätigen diese Annahme. Beschreibung der erhaltenen Resultate wird später erfolgen.

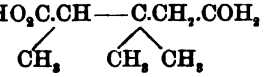
WAGNER (**94**. II. 287. 691) hat die von Vff. aufgestellten Formeln für Carvon und Limonen, von falschen Voraussetzungen ausgehend, bereits aufgestellt. Das von WAGNER angeführte Pinol steht dagegen mit dem Pinen ebensowenig wie Terpineol

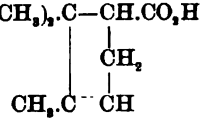
in direkter Beziehung. Verss. darüber sind im Gange, über welche erst nach Veröffentlichung der WALLACH'schen Unterss. über Pinol berichtet werden soll. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2141—50. 16/9. [29/7.*] Berlin u. Greifswald.) HESSE.

Fr. Mahla und **Ferd. Tiemann**, *Zum Abbau der Camphersäure. — Oxydation der Camphersäure durch die Kalischmelze.* d-Camphers., F. 182°, wurde mit $7^1/_2$ Tln. KOH 20—40 Min. auf 400° erhitzt. Aus den gebildeten SS. wurde *Pimelinsäure* (Isopropylbernsteins.) durch Ca-Salz isoliert, F. 118° (nicht 103°, wie manchmal angegeben wird). Ein Teil der Camphers. war trotz der energischen Einw. unverändert geblieben, zeigte nach der Regenerierung richtige Drehung und F. Ein Teil der Camphers. hatte sich in *d-cis-trans-Camphersäure*, F. 172°, verwandelt. Das Gemenge der beiden SS. wurde durch Umwandlung der d-Camphersäure in Anhydrid mittels Acetylchlorid und Ausziehen der nicht anhydrisierten mit Sodalsg. getrennt. Die von KLASIWETZ und GRABOWSKI als Oxycamphers. bezeichnete sirupöse S. erwies sich als ein Gemenge dieser beiden Campherss. mit Pimelins. Die Oxycamphers. ist daher aus der Litteratur zu streichen. — Durch die Überführung der Camphersäure in Isopropylbernsteinsäure ist der Beweis für das Vorhandensein der Gruppe $(CH_3)_2.C.\underset{\underset{C}{|}}{C}HCH_2.C$ erbracht worden.

Oxydation der Camphersäure mit Salpetersäure und Chromsäuregemisch. Die Beobachtungen von BREDT (**94**. I. 324; II. 689), welche von Vff. bestätigt wurden, sowie die Arbeiten von KOENIGS (**93**. II. 967), daſs aus der Camphersäure bei der Oxydation u. trockenen Dest. sich Trimethylbernsteins. bildet, haben zur Aufstellung der BREDT'schen Campherformel geführt, welche aber den Umwandlungen in Campholenverbb., sowie der Beziehung zum Pinen nicht Rechnung trägt. Es folgt aus der Bildung der Trimethylbernsteins., welche, wie Vff. sich überzeugten, sich nicht durch nachträgliche Kondensation von Spaltungsprodukten bilden kann, aber, daſs Campher, Camphers. und Camphorons. den Atomkomplex  enthalten. — *Oydation der Camphersäure mit Kaliumpermanganat.* Die von BALBIANO (**94**. II. 690) erhaltenen Resultate lassen sich mittels der neuen Campherformel ohne Schwierigkeit deuten. Da aber die Angaben über das Hauptoxydationsprod. $C_8H_{12}O_5$ noch einige Unklarheiten bringen, so wurden BALBIANO's Versuche wiederholt. — *Methyl-2-dimethyl-3-pentanon-4-disäure,*  . Nach BALBIANO's Vorschrift wurde die bei 120° schm. S. $C_8H_{12}O_5$ dargestellt. Titrieren ergab, daſs eine zweibasische S. $C_6H_{10}O(CO_2H)_2$ vorliegt. Diese S. kann keine Oxys. sein, sondern ist eine Ketonsäure. Oximsäure, leicht zerflieſslich. — Bromphenylhydrazons., F. 161—162°. Unter Abspaltung von Kohlenoxyd und H_2O geht die S. beim Erhitzen auf 170—220° in das Anhydrid der Trimethylbernsteins. über. Anil der Trimethylbernsteins. nach AUWERS (S. 97) aus dem Anhydrid dargestellt, F. 129 bis 130°. — Über die Stellung der $CO.CO_2H$-Gruppe im Mol. der S. $C_8H_{12}O_5$ geben die Umwandlungsverss. von BALBIANO Aufschluſs. Das mit HJ erhaltene Reduktionsprod. $C_8H_{12}O_4$, F. 163—164°, hat die Formel I., durch weitere Reduktion ent-

I. 

II. 

III. 

steht Methyl-2-dimethyl-3-pentandisäure, F. 88—89° (II.). Daraus ergiebt sich, daſs das Prod. $C_8H_{12}O_5$ die oben angegebene Konstitution besitzen muſs. Die von BALBIANO erhaltene Acetyl- und Benzoylverb. findet ihre Erklärung darin, daſs, wie bekannt, die γ-Ketonss. sich leicht in Oxylaktone umwandeln.

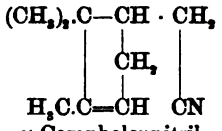
Konstitution der Camphoronsäure, Camphersäure, Camphansäure und Lauronolsäure. Für die dreibasische S. ergiebt sich, da dieselbe sich von der vorstehend beschriebenen S. $C_8H_{12}O_5$ dadurch unterscheidet, daſs sie ein H-Atom u. eine COOH-Gruppe an Stelle eines O-Atoms enthält, die Formel, welche früher angegeben wurde (**95**. I. 1172). Die Camphoronsäure ist also als Methyl-2-dimethyl-3-pentandisäuremethylsäure-4 zu bezeichnen. — Die Camphers. (Formel vgl. **95**. I. 1172) ist Methyl-1-dimethyl-2-cyklopentandimethylsäure-3,5, die Camphans. (Formel l. c.) Methyl-1-dimethyl-2-cyklopentanmethylolid-3,5-methylsäure-5 zu nennen. Für die Lauronolsäure kommt entweder die Formel III. oder die früher (l. c.) angegebene in Betracht. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln wird leicht durch Aboxydation herbeigeführt werden können. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2151—65. 16/9. [15/8.] Berlin. I. Chem. Univ.-Lab.) HESSE.

Ferd. Tiemann, *Zur Kenntnis der Campholengruppe.* Die vor einiger Zeit aufgestellte Campherformel (**95**. I. 1170) ist durch die Unterss. der Camphers. etc. (vorst. Ref.) u. die nachstehenden Verss. in der Campholenreihe bewiesen worden. Nur die Lage der Äthylenbindung der Campholenverbb. ist umgekehrt. Die Formeln, die früher (l. c.) für die α-Campholenverbb. angegeben sind, gelten für die β-Verbb. — *Umwandlung des d-Campheroxims in Campholennitril.* Dieselbe findet statt bei Einw. starker Mineralss. Obwohl man aus nicht sehr starker HCl das Campheroxim umkrystallisieren kann, hat BÉHAL (S. 113) doch Recht, daſs beim schnellen Erhitzen mit derselben das Campheroxim in Campholennitril verwandelt wird. — *α-Campholennitril* (I.) (*Methyl-1-dimethyl-2-cyclopenten-5-äthylnitril-3*), K. 225°, in W. unl., rechtsdrehend, durch Einw. von HJ in β-Verb. verwandelt. — *β-Campholennitril* (II.) (*Methyl-1-dimethyl-2-cyclopenten-4-äthylnitril-3*), K. 220°, unl. in W. — *α-Campholensäureamid* (Methyl-1-dimethyl-2-cyclopenten-5-äthylsäureamid-3), F. 130°, linksdrehend. — *β-Campholenamid*, Nadeln, F. 86°, swl. in W., ll. in A. u. Ä. — *Isoaminocampher* (statt früher Isoamidocampher), K. 254—256°, K_{65}. 152°, F. 39°. Beim Stehen der wss. Lsg. des Chlorhydrats bildet sich *Dihydrocampholenolakton* (s. u.) nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{15}O.NH_2.HCl + H_2O = C_{10}H_{16}O_2 + NH_3.HCl.$$

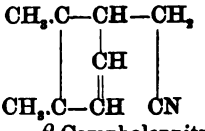
α-Campholensäure, K_{10}. 142—144°, K. 251—255°, rechtsdrehend. — *β-Campholensäure*, weiſse Krystalle, F. 52°, K. 245°, swl. in W., l. in A., Ä., Lg. und Bzl. — *Dihydrocampholenolakton* (Methyl-1-dimethyl-2-cyclopentanäthylolid-3,5) (Formel vgl. **95**. II. 1172), entsteht bei obiger Zers. oder durch Erhitzen von α- u. β-Campholens. mit SS., K. 260° (teilweise Umlagerung in β-Campholens.), unl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., Chlf. Im Vakuum unzersetzt destillierbar, erstarrt dann zu Krystallen, F. 25 bis 30°. Im Dihydrocampholenolakton sind drei asymmetrische C-Atome, optische aktive Isomere konnten nicht erhalten werden, das Lakton war stets inaktiv. — *Oxydihydrocampholensäure* (Formel l. c.), entsteht beim Verseifen des Laktons und vorsichtigem Ausfällen mit H_2SO_4, weiſse Krystalle, F. 105°, optisch inaktiv, gereinigt durch Fällen der Lsg. in Bzl. mit Lg., sehr beständig gegen $KMnO_4$.

I.



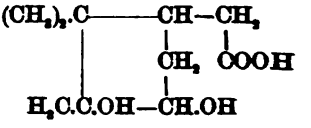
α-Campholennitril

II.



β-Campholennitril

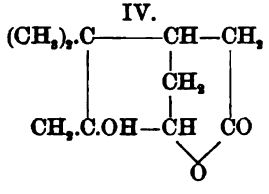
III.



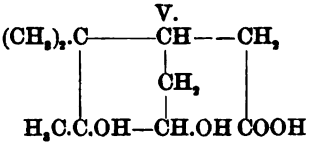
Abbau der Campholengruppe. Es wurde die Oxydation der einzelnen Glieder dieser Reihe gesondert vorgenommen: 1. Oxydationsprodukte der α-Campholensäure. Die Prodd. der Einw. von 1 Mol. $KMnO_4$ auf 1 Mol. α-Campholens. sind: a. die von WALLACH (**92**. II. 174) bereits erhaltene *α-Antidioxydihydrocampholensäure*, $C_{10}H_{16}O_4$ (III.), F. 144°, l. in W., A., Ä., rechtsdrehend, geht nicht in ein Oxylakton über; b. *Pinonsäure*, $C_{10}H_{16}O_3$ (Formel S. 120). — Die Antidioxydihydrocampholens. geht bei Einw. von Chromsäuregemisch in Isoketocamphersäure (S. 120) über, welche mit Br und NaOH inaktiv eine Isocamphorons., F. 167°, bildet. Die weiteren Oxydationsprodd. der Pinons. (S. 119) wurden natürlich auch aus α-Campholens. erhalten.

2. Oxydationsprodukte des Dihydrocampholenolaktons. Mit Chromsäure oder Chroms. u. Eg. bildet sich als erstes Prod. *Oxydihydrocampholenolakton*, $C_{10}H_{16}O_3$ (IV.), welches durch Kochen mit Alkalien und vorsichtiges Ansäuern in *α-Syndioxydihydrocampholensäure*, $C_{10}H_{18}O_4$ (V.), F. 91°, übergeht, spaltet leicht H_2O ab unter Rückbildung von Oxydihydrocampholenolakton. Bei Anwendung von gröfseren Mengen Chromsäuregemisch bilden sich Isoketocamphers., $C_{10}H_{16}O_5$, Isocamphorons., $C_9H_{14}O_3$, u. Terebins., $C_7H_9O_4$, nebeneinander, welche, wie früher (S. 119) beschrieben, getrennt werden können.

IV.

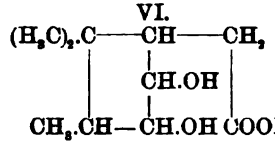


V.

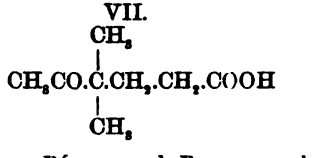


3. Oxydationsprodukte der β-Campholensäure. Diese Oxydation verläuft genau so, wie bei der α-S., es bilden sich aber völlig verschiedene Produkte: a. Die *β-Dioxydihydrocampholensäure*, $C_{10}H_{18}O_4$ (VI.), F. 146°, ll. in W., A. u. Ä.; b. eine isomere Pinonsäure, $C_{10}H_{16}O_3$, welche 40—50° niedriger siedet. Bei weiterer Oxydation der ersteren S. entstehen *Dimethyl-3-hexanon-2-säure*, $C_8H_{14}O_3$ (VII.), F. 48—49°, welche bei Einw. von Br und *Alkali* in die zweibasische Säure *Dimethyl-2-pentandisäure (Dimethylglutarsäure)*, $C_7H_{12}O_4$ (VIII.) übergeht. Letztere liefert bei Oxydation mit HNO_3 die *Dimethyl-2-butandisäure (asymmetrische Dimethylbernsteinsäure* (IX.), F. 141—142°.

VI.

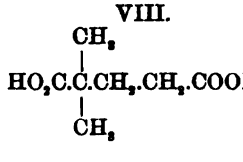


VII.

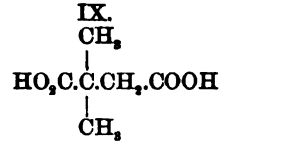


Vf. bespricht die Arbeiten von BÉHAL u. von BÉHAL und BLAISE, welche den gleichen Gegenstand betreffen. Die energische Oxydation der Campholensäure mit HNO_3 (S. 447) ist wohl nicht geeignet, um einen genaueren Einblick in die Konstitution der Campholens. zu erhalten. Die Bildung der von BÉHAL und BLAISE erhaltenen blauen und weifsen Nitrosoverb. (S. 490) und der übrigen Verbb. ist leicht

VIII.



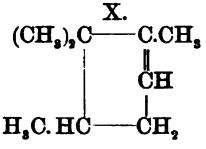
IX.



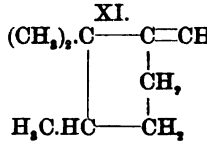
erklärlich. Vf. giebt die nach seinen Beobachtungen sich ergebenden Formeln für die von BÉHAL und BLAISE dargestellten Derivate an.

Konstitution der Campholenverbindungen und des Camphers. An der Hand des erhaltenen Materials begründet Vf. Schritt für Schritt die von ihm aufgestellten Formeln für den Campher und die Campholens. — *Bildung des Kohlenwasserstoffes Campholen, C_9H_{16}, aus den Campholensäuren.* Diese Bildung ist noch nicht hinreichend durchsichtig. α-Campholens. bildet beim Erhitzen unter Zusatz von wenig NaOH ein Destillat, welches wesentlich unveränderte S. ist. Geschmolzene β-Campholensäure giebt dagegen, darin hat BÉHAL (l. c.) Recht, bei längerem Kochen am Rückflußkühler größere Mengen Campholen. Vf. hält entweder Formel X. oder XI. für diejenige des Campholens. Der Abbau dieser Verb. wird darüber Aufschluß geben.

X.



XI.



Schlußbemerkungen. BÉHAL hat die Campherformel des Vf. als im Widerspruch mit der Uwandlung der Camphols. in Pseudocumol stehend bezeichnet. Die Campherformel hat aber in vorstehenden Unterss. ihre volle Bestätigung gefunden. Insbesondere hat sich aber auch gezeigt, daß die für die Konstitution der Terpene etc. so oft angeführte leichte Umwandlung derselben in Benzolderivate kein einfacher chemischer Prozeß, sondern die Folge mehrerer, nacheinander eintretender Rkk. ist. Diese, auf den ersten Blick merkwürdige Umlagerung (vgl. die Formeln **95.** I. 1173) wird weniger auffallend, wenn man bedenkt, daß, wie bekannt, in organischen Verbb., welche ein dimethyliertes und monomethyliertes C-Atom direkt verbunden enthalten, diese beiden Atome leicht getrennt werden. Ferner ist die Umwandlung des Pyrols in Pyridin nicht mehr auffällig. Vf. gedenkt in einer Mitteilung über Sulphocamphyls., campholytische S., Aminolaurons. etc. auf die Bildung von Pseudocumol nochmals zurückzukommen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2166—89. 16/9. [15/8.] Berlin. I. Chem. Univ.-Lab.) HESSE.

Fr. W. Semmler, *Über ein optisch aktives Terpinol.* Zur Darst. desselben ging Vf. von dem optisch rechtsdrehenden *Limonenmonochlorhydrat* (WALLACH, **88**. 854) aus. Es gelang, aus denselben ein optisch aktives Terpineol, K. 215°, rechtsdrehend, Geruch nach Maiblumen und Flieder zu gewinnen, wenn das Cl-Atom in bekannter Weise durch OH ersetzt wurde. Die neue Limonenformel erklärt auch, daß bei Einw. von 2 Mol. HCl, resp. Halogenwasserstoff inaktive Dipentenderivate erhalten werden müssen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2189—91. 16/9. 15/8. Greifswald.) HESSE.

Ferd. Tiemann, *Über das Bromphenylhydrazon und Semicarbazon des d-Camphers.* Vf. hat diese charakteristischen Verbb. des Camphers durch **Joseph** darstellen lassen. — *d-Campher-p-bromphenylhydrazon,* $C_{10}H_{16}$:N.NH.C_6H_4Br, entsteht beim 24-stündigen Stehen äquimolekularer Mengen von Campher und p-Bromphenylhydrazin in Eg., aus A. in schwach gelbgefärbten Blättchen, F. 101°, zersetzlich an der Luft, krystallisierend. — *d-Campher-semicarbazon,* $C_{10}H_{16}$=N.NH.CO.NH_2, entsteht beim Vermischen einer Lsg. von 12 g Semicarbazidchlorhydrat u. 15 g Natriumacetat in 20 ccm W. mit einer Lsg. von 15 g Campher in 20 ccm Eg., Umkrystallisieren aus A., in weißen Nadeln, F. 236—238°, fast unl. in W., wl. in Ä., Lg., Chlf., Aceton, ll. in A. u. Bzl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2191—92. 16/9. [15/8.] Berlin. I. Univ.-Lab.) HESSE.

Adolf Bayer, *Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.* (12. Vorl. Mitteilung.) — **Adolf Baeyer u. Fritz Blau,** *Über Derivate des $\Delta^{4.8}$-Terpenols.* Die in der fünften

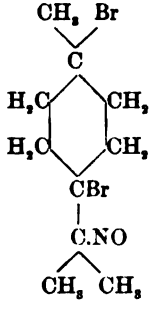
Mitteilung (**94**. I. 587) erwähnten, durch Einw. von Eisessigbromwasserstoff auf das Nitrosochlorid des $\Delta^{4,8}$-Terpenolacetats entstehenden Krystalle sind wahrscheinlich das HBr-Salz einer β-Hydroxylaminverb., welche durch Reduktion der NO-Gruppe bei Einw. des HBr entstanden ist. Gleichzeitig wird die Acetatgruppe durch Br ersetzt, daher haben die entstehenden Krystalle die Zus. eines *Chlorbromhydroxylaminterpans*. Bei Anwendung von Nitrosobromid wird eine Br-Verb. erhalten. Zum Beweis, daſs die Acetatgruppe durch Br ersetzt ist, wurde das 1-Brom-$\Delta^{4,8}$-terpen, welches dem Acetat des Terpenols entspricht, dargestellt. — *1-Brom-$\Delta^{4,8}$-terpen.* Durch Zusatz eines möglichst oxydfreien Zinkstaubes zu einer stark abgekühlten Lsg. von 20 g Tribromid (WALLACH) in 100 ccm trockenem Ä. und 20 ccm A., Leiten von HBr auf die Oberfläche der Lsg., Waschen des Verdampfungsrückstandes des Ä. mit W. und Umkrystallisieren aus Methylalkohol entstehen rhombische Prismen, $C_{10}H_{17}Br$, das gesuchte Bromid, F. 34—35°, ll. in A., beim Aufbewahren flüssig werdend. Durch Einw. von HBr entsteht Dipentendihydrobromid, F. 60—62°, mit Brom wird Tribromid zurückgebildet. — *Nitrosobromid des $\Delta^{4,8}$-Bromterpens.* Durch Einw. von Natriumnitrit und HBr entsteht das Nitrosobromid, F. 44°. — *Nitrosobromid des $\Delta^{4,8}$-Terpenolacetats*, besitzt den F. 81—82° und das Aussehen des Nitrosochlorids, weniger haltbar.

Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf die blauen Halogennitrosoverbindungen. Durch Einw. von HBr (in Eg.) auf das Bromterpennitrosobromid und auf das Nitrosobromid des Terpenolacetats entsteht dieselbe Verb. $C_{10}H_{20}NO.Br_3$, durch Fällen mit trockenem Ä. aus der alkoh. Lsg. in quadratischen Blättchen, F. 182 bis 184°, ll. in W., erhalten. Diese Verb. entsteht nach den Gleichungen:

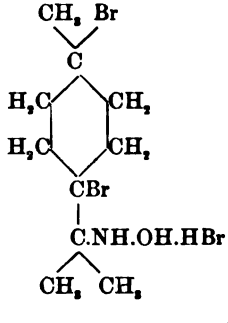
$$C_{10}H_{17}Br.NOBr + 3HBr = C_{10}H_{17}Br.NH_2O.Br.HBr + Br_2,$$
$$C_{10}H_{17}(O.CO.CH_3)NOBr + 4HBr = C_{10}H_{17}Br.NH_2O.Br.HBr + C_2H_4O_2 + Br_2.$$

Die Formeln I. u. II. drücken den Zusammenhang der Verb. mit dem Nitrosobromid des Bromterpens aus. Unentschieden ist noch, welche der Gruppen (Br-Atom und NO-Gruppe) Platz 4 oder 8 einnimmt.

I.



II.



Base $C_{10}H_{18}NOBr$. Bei Zusatz von wss. NH_3 zu einer Lsg. der Verb. $C_{10}H_{17}Br.NH_2O.Br.HBr$ in gleichen Teilen A. scheidet sich eine Base $C_{10}H_{18}NOBr$, F. 100 bis 102°, aus, welche FEHLING'sche Lsg. und Silberlsg. reduziert. — *Einwirkung von salpetriger Säure auf die Base.* In schwefelsaurer Lsg. mit Natriumnitrit behandelt, wandelt sich die Base in eine Verb. $C_{10}H_{17}Br.N_2O_2$ um, rhombische Tafeln, F. 138 bis 139°, wl. in W. und Ä., zll. in A. In gleicher Weise wird dieselbe Verb. aus dem Nitrosobromid des Bromterpens, Nitrosobromid und -chlorid des Terpenolacetats gebildet. — *Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Nitrosochlorid des Terpenolacetats.* Es bildet sich bei dieser Rk. die früher (5. Mitt., **94**. I. 587) erwähnte Verb.

$C_{10}H_{20}NOCl.Br_2$, glänzende Tafeln, F. 179—180° (Zers.). Beim Behandeln mit Alkalien entsteht die Base F. 102°.

Rückbildung des Nitrosobromids aus der Hydroxylaminverbindung. Beim Versetzen der alkoh. Lsg. mit Brom findet Rückbildung des Nitrosobromids statt. Diese Bildung entspricht der von BAMBERGER und WOHL beobachteten Reduktion des Nitrobenzols zu Phenylhydroxylamin und der Oxydation des letzteren zu Nitrosobenzol. — *Trioxyterpan (Terpan-1.4.8-triol)* entsteht in derselben Weise aus $\Delta^{4,8}$-Terpenol, wie das von WALLACH durch Oxydation des festen Terpineols gewonnene isomere Trioxyhexahydrocymol, aus W. in Nadeln, $C_{10}H_{20}O_3 + H_2O$, F. 95—96°, nach Verlust des Krystallwassers, F. 110—112°, krystallisierend, K_{20}. 200°. Dasselbe geht bei Einw. von Eisessigbromwasserstoff in WALLACH's Tribromid, F. 110—111°, über, wodurch die Stellung der OH-Gruppen festgestellt wird. Beim Kochen des Trioxyterpans mit H_2SO_4 entsteht *Cymol.* — *Dipententetrabromid aus Dipentendihydrobromid.* Bei Darst. des Tribromids nach WALLACH wurde als Nebenprodukt Dipententetrabromid, F. 127—128°, erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2289—97. 16/9. [14/8.] München. Lab. d. Akad. d. Wiss.) HESSE.

Julius Trapp, *Oleum aethereum Ledi palustris.* Vf. hat gefunden, daſs dieses früher von ihm aus Blüten dargestellte, durch seine eminente Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete Öl in allen Teilen der Pflanze enthalten ist. Ausbeute ca. 1%. (Pharm. Z. f. Ruſsland **34**. 561—62. 3/9. [18/8.].) V. SODEN.

N. Kromer, *Vergleichende chemische Untersuchungen einiger Convolvulaceenharze.* (Forts. v. S. 495.) Die durch $Ba(OH)_2$ erhaltenen Spaltungsprodd. des Turpethins zerfielen in einen nicht flüchtigen Rückstand u. in mit H_2O-Dampf flüchtige Prodd. Ersterer enthielt *Turpethinsäure*, F. 168°, $[\alpha]_D$ = —37,49°, in PAe., Bzl., Chlf. und Ä. swl., welche dieselbe Zus. wie Jalapins. hatte, jedoch ein anderes optisches Verhalten zeigte; ferner eine gelbe, sirupartige, einbasische *Säure* $C_{10}H_{18}O_4$, welche durch ihre Ba- und Ag-Salze charakterisiert wurde. Die mit H_2O-Dämpfen flüchtigen Prodd. bestanden hauptsächlich aus *Methylcrotonsäure* neben geringen Mengen einer anderen S. (*Methyläthylessigsäure?*). Die Turpethins. wird durch Kochen mit verd. 8%ig. H_2SO_4 in einen FEHLING'sche Lsg. reduzierenden Zucker und *Turpetholsäure*, F. 70,5—71°, gespalten. Letztere ist sehr schwer zu reinigen u. bildet kleine, weiſse Nadeln; sie ist eine Oxys., deren definitive Zus. noch nicht feststeht. Das früher erwähnte *Turpethol* muſs als unreine Turpethols. angesehen werden.

Analog den erhaltenen Resultaten bei Unters. des Jalapins, Scammonins und Turpethins muſste auch das Convolvulin (**94**. II. 634) neben Convolvulins., eine zweite, in Ä. l. S. bei Spaltung mit $Ba(OH)_2$ geben. Dieselbe wurde bei Reinigung der rohen Convolvulins. als stark saurer, gelber Sirup gewonnen, ist bereits von HÖHNEL isoliert und *Purginsäure* genannt worden. Die gereinigte Convolvulins. war weiſs, $[\alpha]_D$ = —45,30°; sie schm. bei 175° und wurde bei 152—165° zähflüssig und braun.

Es haben also die aus den vier Convolvulaceenglykosiden abgespaltenen Säuren, nämlich Jalapin-, Scammonin-, Turpethin-, Convolvulins. die gleiche Zus., aber ein verschiedenes optisches Verhalten; die beiden ersten SS. sind auch in dieser Hinsicht gleich. Jalapin aus Jalapenharz ist identisch mit dem aus Scammonium gewonnenen. Die obigen Glykosidss. spalten sich mit Mineralss. in Fettss. und Kohlehydrate. (Z. Österr. Apoth.-V. **49**. 520—26. 10/8. 539—42. 20/8. Dorpat.) V. SODEN.

A. Michaelis u. **G. Erdmann**, *Über die Thionylamine der Amidoazoverbindungen und der Naphtylendiamine.* Im Anschluſs an die Arbeiten von MICHAELIS u. SCHUMACHER über die Einw. von Thionylchlorid auf Amidoazobenzol sowie auf Benzolazo-α-naphtylamin, wurden die Amidoazotoluole und die Azonaphtylamine auf ihre Fähigkeit, mit Thionylchlorid Thionylamine zu bilden, geprüft. Das von den Vff. be-

folgte Nomenklaturprinzip ist aus den in Folgendem beigegebenen Formeln leicht ersichtlich.

1. Einwirkung von Thionylchlorid auf p-Azoamidoverbindungen. Aus p-Azo-o-amidotoluol $CH_3^1.C_6H_4.N^2:N^4.C_6H_3<\begin{matrix}NH_2^1\\CH_3^2\end{matrix}$ (in Bzl. suspendiert) und Thionylchlorid bildet sich beim Kochen *Thionyl-p-azo-o-amidotoluol*, $C_7H_7N:N.C_7H_6N:SO$, goldgelbe Nadeln, F. 89°, entwickelt an der Luft SO_2, wird beim Kochen mit Alkalien sofort, mit SS. allmählich, mit W. langsamer zers. — Aus p-Azo-o-p-amidotoluol $CH_3^1.C_6H_4.N^4:N^4.C_6H_3<\begin{matrix}NH_2^1\\CH_3^2\end{matrix}$ erhält man auf dieselbe Weise das *Thionyl-p-azo-o-p-amidotoluol*, $C_7H_7N:NC_7H_6N:SO$, stahlblau schimmernde Nadeln (aus Bzl.), F. 86°.

Benzol-p-azo-α-naphtylamin, $C_6H_5N_2.C_{10}H_6NH_2$, reagiert mit Thionylchlorid unter Bildung von *Thionylbenzol-p-azo-α-naphtylamin*, $C_6H_4N_2.C_{10}H_6N:SO$. Dunkelorangerote Nadeln, F. 136°. Die von Bamberger und Schieffelin (**89**. II. 328) als freies Benzol-p-azo-α-naphtylamin bezeichnete, aus Diazobenzolchlorid u. α-Naphtylamin erhaltene Verb. ist das Chlorhydrat, F. 204—206°, nicht die freie Base selbst. Letztere, von Griess bereits kurz erwähnt, bildet rotglänzende Nadeln, F. 123°, ihre Acetylverb. blafsgelbe Nadeln, F. 233°, die Benzoylverb. bräunliche Nadeln, F. 201°.

Das *Thionyl-α-naphtylazo-α-naphtylamin*, $C_{10}H_7.N_2.C_{10}H_6N:SO$, wird aus α-Naphtyl-p-azo-α-naphtylamin, F. 174°, erhalten. Die Darstellungsweise dieser bereits von Perkin u. Church (Liebig's Ann. **129**. 108) u. von Lecco (Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**. 1292) beschriebenen Base wurde verbessert. Die Thionylverb., F. 156—157°, verhält sich analog den übrigen Thionylverbindungen.

2. Einwirkung von Thionylchlorid auf o-Azoamidoverbindungen. o-Azo-p-amidotoluol bildet mit Thionylchlorid, wie die p-Azoamidoverbb. ein Thionylamin, woraus zu schliefsen ist, dafs die o-Amidoazokörper wirklich eine Amidogruppe enthalten, was von Meldola, Zincke u. Goldschmidt u. Rossel bestritten, von Nietzki u. Witt behauptet wurde. Das *Thionyl-o-azo-p-amidotoluol*, F. 95—105°, zerfällt mit Alkali oder mit A. sehr leicht unter Abgabe von SO_2. Durch Erhitzen wird das von Zincke erhaltene *Pseudoazimid* gebildet:

$$2C_7H_7N_2.C_7H_6N:SO=2C_7H_6<\begin{matrix}N\\N\end{matrix}>N.C_7H_7+SO_2+S.$$

Bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzol-o-azo-β-naphtylamin, $C_6H_5.N_2.C_{10}H_6.NH_2$, bildet sich als Hauptprodukt das von Zincke entdeckte *Benzolpseudoazimidonaphtalin*, $C_{10}H_6<\begin{matrix}N\\\dot{N}\end{matrix}>NC_6H_5$, neben viel SO_2, S und wenig eines unreinen Thionylamins. Wahrscheinlich ist auch hier die Pseudoazimidoverb. das Zersetzungsprod. der zuerst entstandenen Thionylverb.

Auch bei der Einw. von Thionylchlorid auf β-Naphtyl-o-azo-β-naphtylamin bildet sich in der Hauptsache *Naphtalinpseudoazimidonaphtalin*, $C_{10}H_6<\begin{matrix}N\\\dot{N}\end{matrix}>N.C_{10}H_7$, F. 186°.

Im Anschlufs an diese Untersuchungen wurde noch die Einw. von Thionylchlorid auf die beiden Naphtylendiamine untersucht, welche man durch Reduktion des Benzol-p-azo-α-naphtylamins und des Benzol-o-azo-β-naphtylamins erhält. Das *p-Thionylnaphtylendiamin*, $C_{10}H_6(N:SO)_2$, bildet lange, hellbräunliche Nadeln, F. 126°. — Bei der Einw. von Thionylchlorid auf o-Naphtylendiamin bildet sich analog dem Vorgange beim o-Phenylendiamin das von Hinsberg durch Einw. von SO_2 auf o-Naphtylendiamin erhaltene *Naphtylpiazthiol*, $C_{10}H_6<\begin{matrix}N\\N\end{matrix}>S$, F. 81°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2192—2204. 16/9. [11/8.] Rostock. Univ.-Lab.) Meyer.

A. Michaelis und **K. Luxembourg**, *Über n-Phosphine und n-Phosphoniumverbindungen.* Die Einw. des freien Anilins auf Phosphortrichlorid hat nach den bisherigen Unterss. noch nicht zu sicheren Resultaten geführt. Vff. haben nun Piperidin in absolut-ätherischer Lsg. unter Eiskühlung mit ätherischem Phosphortrichlorid versetzt u. erhielten das *Tripiperidin-n-phosphin*, $(C_5H_{10}N_3)P$, eine harte, weifse Krystallmasse, F. 37—38°. Dieser Körper ist nicht sehr beständig, bildet aber sehr beständige Verbb. und ist sehr reaktionsfähig. Jodmethyl wirkt, wie auf alle wahren Phosphine, sehr energisch ein unter Bildung von *Tripiperidinmethyl-n-phosphoniumjodid*, $(C_5H_{10}N)_3PCH_3J$, weifse Krystalle, F. 251—255°, in k. W. wl. Aus den Mutterlaugen schied sich noch eine in W. ll., jodreichere Verb. aus, die noch näher untersucht wird. — Die wss. Lsg. giebt, mit feuchtem Silberoxyd erhitzt, *Tripiperidinmethyl-n-phosphoniumhydroxyd*, $(C_5H_{10}N)_3PCH_3.OH$, eine krystallinisch erstarrende M., welche stark alk. reagiert und CO_2 anzieht. Mit HCl u. HBr entstehen weifse, in W. ll. Chloride und Bromide, mit $PtCl_4$ ein Platindoppelsalz, $[(C_5H_{10}N)_3PCH_3Cl]_2PtCl_4$, F. 175°. — Versuche, aus der Phosphoniumverb. durch Abspaltung der Piperidinreste zur Methylphosphins. zu gelangen, ergaben noch keine sicheren Resultate. Schlüter gelang es aber, vom Dipiperidin-n-phosphin, bezw. dessen Methylphosphoniumjodid zur *Methylphenylphosphinsäure*, $C_6H_5CH_3PO.OH$ zu gelangen.

Etwas weniger leicht als mit Jodmethyl verbindet sich das n-Phosphin mit Äthyljodid, Isobutyljodid, Benzylchlorid u. s. w. — *Tripiperidinäthyl-n-phosphoniumjodid*, $(C_5H_{10}N)_3PC_2H_5J$, weifse Krystalle, F. 178—179°; *Tripiperidinisobutyl-n-phosphoniumjodid*, $(C_5H_{10}N)_3PC_4H_9J$, F. 172°; *Tripiperidinbenzyl-n-phosphoniumchlorid*, $(C_5H_{10}N)_3PC_7H_7Cl$, sll. in W.

Ebenso leicht wie ein wahres Phosphin vereinigt sich das n-Phosphin ferner mit den Halogenen und mit Schwefel. *Tripiperidin-n-phosphinsulfid*, $(C_5H_{10}N)_3PS$, wird durch Zusammenschmelzen des Phosphins mit Schwefel erhalten, oder wenn man beide Substanzen in Benzollsg. kocht. Weifse, glänzende Blättchen, F. 117—118°; auch aus Piperidin und Phosphorsulfochlorid erhalten.

In ähnlicher Weise wie das Piperidin-n-phosphin lassen sich zahlreiche andere Phosphine erhalten, über die noch berichtet werden soll. Vff. schliefsen aus dem Verhalten der von ihnen untersuchten n-Phosphine: „Ein n-Phosphin, bei dem das kohlenstoffhaltige Radikal durch Stickstoff mit dem Phosphor verbunden ist, verhält sich ganz wie ein wahres Phosphin.“ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2205—11. 16/9. [12/8.] Rostock. Univ.-Lab.) Meyer.

A. Michaelis und **Fritz Kuhlmann**, *Über Tolyl- und Phenylanilphosphoniumverbindungen.* Gilpin (Dissertation, Baltimore 1892) hat durch Einw. von salzsaurem Anilin auf Phosphorpentachlorid bei 170° eine von ihm als *Trichlorphosphanil*, bezeichnete Verb. $C_6H_5NPCl_3$ erhalten. Dieselbe verhält sich zu dem von Michaelis u. Schröter (**94**. I. 682) entdeckten Phosphazobenzolchlorid, $C_6H_5N:PCl$, wie PCl_5 zu PCl_3. In Ergänzung dieser Arbeit wurde die Einw. einiger aromatischer Tetrachlorphosphine auf salzsaures Anilin studiert. Man erhält auf diese Weise nicht die Phenyl- oder Tolylderivate des Trichlorphosphanils, wie z. B. $C_6H_5N:PCl_2C_6H_5$, sondern direkt die Phenyl- und Tolyltrianilphosphoniumchloride:

$$H_5PCl_4 + 3C_6H_5NH_2HCl = C_6H_5(NHC_6H_5)_3PCl + 6HCl.$$

Durch Einw. der Tetrachlorphosphine auf freies Anilin liefs sich keine krystallisierbare Substanz erhalten. Die Chloride werden leicht in Hydroxyde, Bromide, Jodide etc. umgesetzt. Das Chloratom läfst sich durch den Anilinrest nicht ersetzen. Diese Anilphosphoniumverbb. unterscheiden sich von den gewöhnlichen Phosphoniumverbb. namentlich dadurch, dafs ihre Hydroxyde in W. fast unl. sind. *Tolyltrianilphosphoniumchlorid*, $C_7H_7(NHC_6H_5)_3PCl$, aus p-Tolyltetrachlorphosphin und 3 Mol.

salzsaurem Anilin bei 200°, Behandlung des Prod. mit A., Bzl. u. HCl; feine, weiſse Nadeln, F. 245°. Platinchloriddoppelsalz, $(C_7H_7[NHC_6H_5]_3PCl)_2PtCl_4$. *Tolyltrianilphosphoniumhydroxyd*, $C_7H_7(NHC_6H_5)_3P.OH$, durch Erwärmen des Chlorides mit Natronlauge erhalten, ist ein weiſses, mikrokrystallinisches Pulver, F. 240°; in A. wl., in W. unl. — Tolyltrianilphosphoniumjodid, $C_7H_7(NHC_6H_5)_3PJ$, aus dem Chlorid mit Jodkalium, bildet schwachgelbe Nadeln, F. 235°; in W. wl. — Tolyltrianilphosphoniumbromid, $C_7H_7(NHC_6H_5)_3PBr$, F. 238°. — *Tolyltrianilphosphoniumnitrat*, $C_7H_7(NHC_6H_5)_3P.NO_3$, wird erhalten durch Kochen einer alkoh. Lsg. des Chlorides mit Silbernitrat, F. 180°.

Das *Phenyltrianilphosphoniumchlorid*, $C_6H_5(NHC_6H_5)_3.PCl$, wird analog wie die Tolylverb. aus Phenyltetrachlorphosphin und salzsaurem Anilin erhalten, F. 250°. Platindoppelsalz, $[C_6H_5(NHC_6H_5)_3PCl]_2PtCl_4$. Das *Phenyltrianilphosphoniumhydroxyd*, $C_6H_5(NHC_6H_5)_3POH$, bildet ein weiſses Pulver, F. 216°, das Bromid kleine, weiſse Nadeln, F. 235°, das Jodid gelbliche Nadeln, F. 165°, und das Nitrat weiſse Krystalle, F. 160°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2212—17. 16/9. [12/8.] Rostock. Univ.-Laboratorium.) MEYER.

Medizinische Chemie.

Charles A. Doremus, *Die chemische Geschichte eines Falles von kombinierter Antimon- und Arsenvergiftung.* Der Vf. giebt eine genaue Beschreibung des Falles u. des eingeschlagenen Ganges der Analyse, namentlich der Trennung des Antimons vom Arsen; wesentlich Neues läſst sich der Mitteilung nicht entnehmen. (J. Amer. Chem. Soc. **17**. 667—82. September.) BODLÄNDER.

W. Filehne, *Beiträge zur Lehre von der akuten und chronischen Kupfervergiftung.* Die Unterss. sind mit dem Kupferkalium- u. Kupfernatriumtartrat ausgeführt worden. Diese Doppelsalze müssen entstehen, wo Traubenmost, Most oder ausgegorener Wein mit Kupfer (Messing) oder mit Kupfersalzen überhaupt in Berührung kommen. Nach den Unterss. von TSCHIRCH soll das Kupfer in gekupferten Weinen (wenn Trauben von mit Kupferlsgg. besprengten Weinstöcken zur Mostgewinnung verarbeitet werden) in metallorganischer Verb. vorhanden sein. Die oben genannten Salze waren bei interner Verabreichung, sowie bei intravenöser u. subkutaner Anwendung für Kaninchen giftig; intern gegeben, muſsten ca. 15-mal so groſse Mengen von dem Natriumsalz beigebracht werden, um die Tiere zu töten, als bei subkutaner Injektion, wozu 15 mg pro Kilogramm Tier notwendig waren. Das Kaliumkupfertartrat erforderte per os gröſsere Dosen, da dasselbe langsamer und geringfügiger trotz gröſserer Diffusibilität resorbiert wird, als das Natriumsalz. Intravenös wirken beide Salze ungefähr in gleichen Mengen tödlich; hier kann man die Kaliumverb. sogar für etwas giftiger ansehen, als das Natriumsalz.

Vf. hebt die Übereinstimmung der Art und Weise, wie das Kupfer auf den Organismus wirkt, mit den anderen Schwermetallen hervor. Er schlieſst aus den Verss., daſs in noch nicht Erbrechen erregender Gabe die lange Zeit hindurch fortgesetzte Einverleibung von Kaliumkupfertartrat gesundheitsschädlich wirken muſs (Dtsch. med. Wchschr. **1895**. Nr. 15. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Ernst Freund und **Siegfried Grosz**, *Über die Beziehungen zwischen der Gerinnung und der Wirkung der Antitoxine.* Die Arbeiten von LILIENFELD über das *Nucleohiston* (**94**. I. 285; II. 922) haben gezeigt, daſs das Nucleïn und die von ihm abspaltbare Nucleïns. gerinnungserzeugend, das Histon dagegen gerinnungshemmend wirkt; das Nucleohiston ist auf die Gerinnung des Blutes ohne Einfluſs. Vff. haben mit diesen drei Verbb. Verss. gemacht, um deren Verhalten zu Toxinen (Diphtherie-

toxin) zu ermitteln. Es ergab sich, daſs Nucleohiston das Diphtherietoxin aus seiner Lsg. quantitativ fällte, was auch für die Nucleïns. gilt, wogegen Histon das Toxin nicht ausschied. Der mit letzterem erhaltene Nd. war indifferent. — Aus Diphtherieheilserum konnte mit Nucleohiston auch der Heilkörper gefällt werden, doch lieſs sich nicht entscheiden, ob die Abscheidung quantitativ verläuft.

Neben dem Histon ist auch vom Cytoglobin, welches ALEX. SCHMIDT aus zelligen Elementen nach Fällung mit A. durch W. extrahierte, bekannt, daſs es sehr stark gerinnungshemmend wirkt. Ebenso konnte LILIENFELD an einem Spaltungsprodukt des Fibrinogens die gleiche Wirkung konstatieren. Es muſs also in der Zelle bei gewissen Spaltungen zur Bildung einer Reihe von gerinnungshemmenden und -erzeugenden Körpern kommen. Vff. haben daher nachgesehen, ob nicht bei der ersten Essigsäurespaltung, die LILIENFELD vornimmt, um das Nucleohiston zu gewinnen, im Filtrat ein Körper mit gerinnungshemmenden Eigenschaften sich vorfindet. Das essigsaure Filtrat eines Wasserauszuges von 1 kg Thymus wurde im Vakuum eingeengt und mit A. gefällt. Der Nd. erwies sich in der That als gerinnungshemmend. Wenn man Nucleohiston mit 1%ig. Lsg. von Na_2CO_3 verreibt, filtriert, das Filtrat zur Ausfällung eines gereinigten Nucleohistonpräparates mit Essigs. versetzt u. wieder filtriert, so erhält man durch Fällen dieses Filtrates mit der vierfachen Menge A. einen leicht l. Nd., welcher denselben Körper zu enthalten scheint, wie der eben erwähnte. Eine dritte gerinnungshemmende Substanz konnte dadurch erhalten werden, daſs Nucleohiston mit 0,8%ig. Salzs. sechsmal verrieben wurde, so daſs das Filtrat mit der vierfachen Menge A. u. Ä. nur eine sehr geringe Fällung gab, daſs weiter der Rückstand mit Na_2CO_3 behandelt, filtriert u. im Filtrat das Nucleïn mit Salzs. niedergeschlagen wurde; das hierbei sich ergebende Filtrat wurde schlieſslich mit der vierfachen Menge A. gefällt; dieser Nd. ist in W. l. und giebt mit NH_3 keine Fällung. (Centr.-Bl. f. inn. Med. **16**. 913—18. Wien.) PROSKAUER.

Ernst Freund, **Siegfried Grosz** und **Otto Jelinek**, *Über die Beziehungen zwischen Gerinnung und der Wirkung der Antitoxine.* In dieser Arbeit werden im Anschluſs an die im vorst. Ref. wiedergegebenen Thatsachen diejenigen Verss. geschildert, welche die Beziehung der gerinnungshemmenden Substanzen zur Immunisierung, speziell gegen das Diphtherietoxin, ermitteln sollten. Weder Nucleïns., noch Nuclein waren im stande, die Wirkung des Diphtherietoxins zu paralysieren, dagegen gelang es, durch Injektion von anderen Substanzen, welche die gemeinsame Eigenschaft haben, gerinnungshemmend zu wirken, diphtherieinfizierte Tiere am Leben zu erhalten. Vff. sprechen diesen Stoffen eine dem Heilserum analoge Wirkung zu und glauben daher, daſs sehr nahe Beziehungen zwischen dem Vorgange der Gerinnung und der passiven Immunität bestehen. (Centr.-Bl. f. inn. Med. **16**. 937—40. Wien.) PROSKAUER.

Rumpf, *Klinische und experimentelle Untersuchungen über die Ausscheidung und Bildung von Ammoniak.* Im Stadium algidum bei der Cholera wurde eine beträchtliche Vermehrung der Ammoniakausscheidung im Harn beobachtet. Das gleiche fand Vf. auch bei anderen Infektionskrankheiten; die NH_3-Vermehrung erstreckte sich zum Teil auch noch längere Zeit über den Fieberabfall hinaus. Im ganzen fand sich im fieberhaften Stadium eine durchschnittliche tägliche N-Ausscheidung als NH_3 von 1,25 g, während als Mittelwert von Normalen und Rekonvaleszenten 0,6646 g gefunden wurde, was im ersteren Falle einer Steigerung um 88% entspricht, während eine auf gleiche Weise angestellte Unters. und Berechnung der Ausscheidung des gesamten N nur eine Steigerung von 13,62 auf 18,41 g (= 35%) ergab. Es tritt also nicht allein eine absolute, sondern auch eine relative Vermehrung von NH_3 ein, die zu einer Erhöhung des Quotienten führt, welcher das Verhältnis der Ausscheidung des NH_3 zum Gesamt-N angiebt. Die Vermehrung des N, noch diejenige des NH_3 stand

in einem bestimmten Verhältnisse zur Fieberhöhe; die akute Pneumonie und weiterhin sekundäre Infektionen hatten die höchsten N- und NH_3-Werte im Gefolge. Die Ernährung konnte nicht von Einfluſs auf diese Thatsachen sein, dieselben sind vielmehr im wesentlichen als schwere Stoffwechselstörungen anzusehen. Von HALLERVORDEN ist eine Vermehrung der Ausscheidung von NH_3 im Harn beim Fieber bereits nachgewiesen worden. (67. Naturforsch.-Vers. [16/9.*]; Centr.-Bl. f. inn. Med. **16**. 955—56.)
PROSKAUER.

Osswald, *Über den Salzsäuregehalt des Magensaftes bei Chlorose.* Der Gehalt an HCl im Magensaft bei Chlorose ist keineswegs vermindert, sondern sehr häufig vermehrt, es besteht Hyperacidität. Die dyspeptischen Störungen bei Chlorose beruhen demnach nicht auf einem Salzsäuremangel oder einer Verminderung der S., auch nicht auf motorischer Insuffizienz des Magens, weshalb die kritiklose Anwendung der Salzs. in jedem Falle zu verwerfen ist. (Münch. med. Wchschr.; Centr.-Bl. f. inn. Med. **16**. 971—72.) PROSKAUER.

D. N. Eisendrath, *Über den Einfluſs von Äther und Chloroform auf die Nieren.* Die Arbeit berichtet über Harnunterss. nach 130 Narkosen, 70 mit Chlf., 60 mit Ä.; zur Unters. kamen nur Harne ohne Urate u. von nicht fiebernden Kranken. Die Einzelheiten sind in Tabellen wiedergegeben. 13 der untersuchten Harne enthielten schon vor der Narkose Eiweiſs, in 8 dieser Fälle fand eine Steigerung der Albuminurie durch die Narkose statt, und zwar viermal nach Chlf. und viermal nach Ä. Eine mit Albuminurie infolge von Amyloidniere behaftete Patientin wurde einmal mit Chlf. und das zweite Mal mit A. narkotisiert; beide Male erfolgte Steigerung der Albuminurie von 2,5‰ vor der Äthernarkose auf 10‰ nach derselben u. von 3‰ vor der Narkose mit Chlf. auf 9‰ hinterher, letztere Vermehrung hielt länger an, als erstere. Im allgemeinen trat bei eiweiſsfreiem Harn öfter nach Chlf. (in 32% der Fälle) Albuminurie ein, als nach der Äthernarkose (25%). Das Auftreten von Nierenepithelien und Cylindern war nach Chloroform- u. Äthernarkose gleich häufig, verschwand aber nach letzterer rascher, als nach Chlf. (D. Z. f. Chirurgie **40**. 466; Centr.-Bl. f. inn. Med. **16**. 838—39.) PROSKAUER.

C. Mordhorst, *Die Ursachen des Ausfallens der harnsauren Verbindungen auſserhalb und innerhalb des menschlichen Körpers.* Vf. hat im Anschluſs an seine früheren Unterss. (**95**. I. 93) die Ergebnisse einer Reihe von Verss. u. Beobachtungen unterm Mikroskop über obiges Thema in Thesen zusammengestellt, von denen die wichtigsten hier wiedergegeben sind: Aus der übersättigten Lsg. eines Urates fällt dasselbe zunächst als ganz kleine Kügelchen aus, die durch Verschmelzung sich vergröſsern. (*Kugelurate.*) Diese sind bei ihrer Entstehung unendlich klein, variieren in ihren Gröſsenverhältnissen u. werden mitunter bis zu 50 u. mehrmal gröſser als die Leukocyten. Die quantitative Zus. der Kugelurate ist eine sehr verschiedene; je stärker der Überschuſs der Lsg. an Alkalien, desto mehr derselben enthalten sie im Verhältnis zur Harns. Das sogen. neutrale harns. Natrium (Dinatriumurat) existiert nicht, alle Verbb. der Harns. mit Natrium, die mehr Na als Harns. enthalten, bilden keine krystallinischen Salze, sondern Kügelchen. Die Kugelurate besitzen die Eigenschaft, nach kürzerer oder längerer Zeit sich in Nadeln von saurem Natriumurat zu verwandeln, wenn sie in der ursprünglichen Lsg. bleiben; Krystalle von saurem harns. Na, welche die Form von Nadeln oder Sternen besitzen, sind zusammengesetzt aus „1 Mol. Na u. 1 Mol. Harns.“ (Vf. wählt für dieses Salz den Ausdruck $\overline{NaHU}$ oder 2 Na. $2\overline{HU}$ u. nennt es „Natriumbiurat“). Dieses krystall. Salz geht aus den Kugeluraten hervor, wenn die Na-Menge der letzteren ein bestimmtes Verhältniss. zu der Harns. erreicht hat: je mehr Na die Kugelurate enthalten, desto

langsamer werden die Nadeln gebildet. Die Kugelurate enthalten umsomehr Na, je weniger die Lsg. mit Harns. gesättigt ist.

Bei Zusatz von wenig S. fallen Kugelurate mit relativ viel Na aus, weil die Salze, die sich bei Säurezusatz zu der alk. Lsg. bilden, stark alk. bleiben. Die Löslichkeit der Kugelurate läuft parallel mit ihrem Gehalte an Na. Die Behauptung EMIL PFEIFFER's, daſs für die Entstehung von saurem Natriumurat die Ggw. von CO_2 oder Carbonaten unerläſslich sei, ist falsch, weil in allen Verss., mit Ausnahme derjenigen mit Na_2CO_3, keine Kohlens. vorhanden war. Eine 0,7—0,8%ige Lsg. von neutr. Natriumphosphat u. $NaHCO_3$ l. die gröſsten Mengen von Harns.; die gleichen Konzentrationen dieser Salzlsgg. l. auch am schnellsten Nadeln von Biurat, jedoch viel langsamer als Lsgg. von Ätzalkalien. Eine der vielen Ursachen der Ausfällung von Kugeluraten durch Säurezusatz ist nicht die Neubildung von einer ausfallenden Verb. mit der S., sondern eine Abnahme des Lösungsvermögens der Fl. für die Kugelurate durch Bildung von neuen Salzlsgg.; eine andere Ursache ist die durch den Säurezusatz bewirkte Verwandlung der stärker natriumhaltigen Kugelurate in schwächere, mit geringerer Löslichkeit. Die Behauptung E. PFEIFFER's, daſs saure Urate um so leichter u. schneller entstehen, je reicher an alk. Salzen die Fll. sind, ist also, wenn es sich wie hier um physiolog. Konzentrationen handelt, ebenfalls falsch.

Zusatz von Natriumphosphat, -carbonat, -borat u. -acetat zu mit Harns. gesättigter $^1/_2$N-Natronlauge giebt einen Nd. von Kugeluraten; Zusatz von Natriumchlorid oder -sulfat oder -salicylat zu mit Harns. gesättigten Lsgg. von Ätznatron, phosphors. oder kohlens. Na ruft keinen Nd. hervor. Zu Lsgg. letzterer Salze hinzugesetzt, verhindern oder hemmen sie in keiner Weise die Auflsg. der Biuratnadeln, wie es W. ROBERTS u. E. PFEIFFER behaupten. In Lsgg. aus Lithiumdicarbonat, Piperazin u. Lysidin, denen Harns. zugesetzt ist, ruft Zusatz von NaCl, Na_2SO_4 oder Na-Salicylat einen Nd. von Kugeluraten hervor. Ganz wie die Nadeln von Biurat entstehen — nämlich aus Kugeluraten —, ebenso verschwinden sie auch; in W. verschwinden sie gleichfalls, wenn auch langsamer als in alk. Lsgg., gleichzeitig bilden sich an Stelle der Nadeln viele Harnsäurekrystalle, u. das W. wird alk. NaCl, dem W. zugesetzt, verhindert die Zers. der Biuratnadeln in Harnsäurekrystalle. „Wiesbadener Gichtw.", mit ca. 0,7% NaCl, l. kleine Nadeln in ca. $^1/_2$—1 Std. vollständig auf; gröſsere Nadeln beanspruchen längere Zeit.

In den Körpersäften zirkuliert die Harns. als unsichtbare Kugelurate; Gichtablagerungen kommen nur in gefäſslosen Geweben vor, welchen nur durch Lymphgefäſse u. durch Filtrations-, Diffusions- und osmotische Vorgänge Nährmaterial zugeführt wird. Die SS. u. s. Salze filtrieren u. diffundieren schneller als Alkalien u. alk. Salze. Es ist deshalb physiologisch nicht anders denkbar, als daſs die Säfte in den gefäſslosen Geweben weniger alk. sein müssen, als das Blut. Tritt mit Harns. fast gesättigte Lymphe in das weniger alk. Gewebe, so kommen die Kugelurate in Überschuſs u. fallen aus, was durch niedrige Temperatur u. Zunahme der Säftekonzentration unterstützt wird. Die nunmehr folgenden Beobachtungen hat Vf. bereits in seinem früher zitierten Aufsatz (l. c.) mitgeteilt, hinzugefügt sei noch nachstehendes: Die Umwandlung der Kugelurate in Krystalle von Harns. wird verzögert durch frisch bereitete Lsg. von Harnstoff bei Ggw. freier S.; bei geringer Acidität entstehen nur Kugelurate. Erst allmählich, oft erst nach Tagen und Wochen, sind aus den Harnuraten Harnsäurekrystalle entstanden, der Urin ist dabei immer stark s., verliert aber allmählich an Acidität, wodurch schlieſslich der Umwandlungsprozeſs inhibiert wird. Die Zers. der Urate kommt erst dann zum Stillstand, wenn so viele derselben zerlegt sind, daſs die Acidität des Urins durch Freiwerden des Natriums herabgesetzt ist u. dadurch der Harnstoff eine weitere Zers. derselben verhindert. Nur bei Abwesenheit von Harnpigment in der Fl. ist die Form der Harnsäure-

krystalle eine länglich-viereckige; das Pigment verhindert also die vollständige Ausbildung der Krystalle, was für den menschlichen Harn zutrifft. Hier fehlen die Ecken der Krystalle, u. diese erscheinen spindelförmig; bei Zusatz von einer alk. Fl. entstehen aus den Krystallen kleine Kügelchen, die immer kleiner werden u. schliefslich nicht mehr mkr. sichtbar sind. In Harnsäurekonkremente enthaltenden Harnen ist die Aciditāt stets sehr hoch, der Quotient $\frac{+}{U} : \frac{-}{U}$, der Gehalt an neutralen Salzen, namentlich NaCl, u. an Pigment in der Regel niedrig; es können Sedimente von Harns. oder Uraten nur in s. Harnen entstehen. Es ist wahrscheinlich, dafs unter besonders ungünstigen Umständen die Säfte in den für Gicht disponierten Geweben neutral oder selbst s. werden können, wodurch die Kugelurate in Harnsäurekrystalle umgewandelt werden, die selbst gröfsere Lymphgefäfse ausfüllen können u. so plötzlich Veranlassung zu akuter Gicht geben. (Cent.-Bl. f. inn. Med. **16**. 841—47. Wiesbaden.) PROSKAUER.

G. v. Fodor, *Über das Verhalten der Harnsäure bei Nephritis.* Vorl. Mitt. Die Ansichten über das Verhalten der Harns. bei Nephritikern gehen auseinander; teils behauptet man, dafs ihre Menge vermindert ist, teils dafs sie ganz fehlt. KOLISCH und DOSTAL (Wien. klin. W. **1895**. Nr. 23 u. 25), die ihre Unterss. auch auf die ausgeschiedenen Alloxurbasen richteten, geben an, dafs die Menge der letzteren im Verhältnis zu derjenigen der Harns. bei Nephritis eine Änderung zeigt. Während bei Gesunden u. auch bei Kranken nicht an Nephritis Leidenden der gröfste Teil des den Alloxurkörpern entsprechenden N der Harns., der kleinere den Basen zufalle, ist dies bei Nephritikern gerade entgegengesetzt. JAKSCH wies bei diesen Kranken Harns. im Blute nach, was für eine Rentention spräche. Vf. hat, um diese Widersprüche zu zu lösen, Blut u. Harn bei Nephritikern zugleich untersucht. Er fand in 3 Fällen, dafs das Verhältnis der Alloxurkörper den Angaben KOLISCH u. DOSTAL's entspricht: die Basen sind im Verhältnis zur Harns. vermehrt, letztere jedoch vermindert. Das Vorkommen gröfserer Mengen von Harns. im Blute von Nephritikern kann nicht zu den konstanten Befunden gezählt werden, wie man dies nach JAKSCH vermuten müfste. Die Nieren sind als eine Bildungsstätte der Harns. mit anzusehen. (Centr.-Bl. f. inn. Med. **16**. 865—68. Wien.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

Smirnow, *Über Diphtherieantitoxine, welche ohne Hilfe von tierischen Organismen dargestellt werden.* Mit Hilfe von chemischen Agenzien versuchte Vf., ein Prod. aus normalem Tierserum herzustellen, welches dem Serum immunisierter Tiere gleichkommen würde. Einw. von H_2O_2 und Natriumoxyd war ohne Erfolg, mit Hilfe von Elektrolyse wurden Resultate erzielt. Beim Einleiten des elektrischen Stromes in Hundeserum bilden sich unter Trübung der Fl. und saurer Rk. am negativen Pol Gerinnungen von Eiweifs, am positiven bleibt die Fl. klar und alk. Subkutane Einspritzung des neutralisierten sauren, sowie des alk. Serums bewirkte eine Temperatursteigerung der Versuchstiere auf 40,5° C. Die Eigenschaften des elektrolysierten Serums hängen von der Veränderung des Albumins ab. Bei infektiös erkrankten Tieren wurden negative Resultate erhalten. — Es wurden Diphtheriekulturen dargestellt und damit verschiedene Serumfll. versäet. Im normalen Serum wurden nach zwei Wochen bereits wirksame, stark giftige Toxine erhalten. Durch Einwirkung des elektrischen Stromes wurden dieselben in wirksame Antitoxine umgewandelt. Bei Diphtheriekulturen in Bouillon wurden gleichfalls befriedigende Resultate gewonnen. Am negativen Pol wird zuerst die Fl. trübe, am positiven klar, darauf tritt das umgekehrte Verhältnis ein. Der Moment, wo die Klärung am negativen Pole dann den

Höhepunkt erreicht hat, ist als Ende der Rk. zu betrachten. Die Antitoxine haben das Optimum ihrer Kraft erreicht. Bei Kaninchen wurden 200 Versuche mit befriedigendem Resultat angestellt. Beim Menschen ist die Verwendung der Antitoxine mit Schwierigkeiten verbunden, da grofse Mengen Fl. in den Organismus eingeführt werden müssen. (Wratsch **1894**. 763; Pharm. Post **28**. 374. 18/8.; Berl. klin. Wchschr. **32**. 645—48. u. 675—80. Lab. kais. Inst. f. experim. Med. Petersburg.) Hesse.

G. u. R. Fritz, *Identitätsreaktionen und Beschreibungen einiger neuer Präparate.* (Forts. von **95**. I. 970.) *Tetronal, Diäthylsulfondimethylmethan* (Bayer, Elberfeld). Farb- und geruchlose Blättchen, l. in 430 Teilen k. W., sll. in A. und Ä., F. 85°, Prüfung wie bei Trional.

Thioform, dithiosalicylsaures Wismut (Speyer und Grund, Frankfurt):

$$\begin{matrix} S{-}C_6H_3(OH)COO \\ | \\ S{-}C_6H_3(OH)COO \end{matrix} > BiO - Bi < \begin{matrix} O{-}BiO \\ O{-}BiO \end{matrix} + 2H_2O.$$

Gelblich-graues, geschmack- u. geruchloses Pulver; mit h. W. geschüttelt, giebt das erkaltete Filtrat mit $FeCl_3$ violette Färbung. Mit Na_2CO_3-Lsg. gekocht, wird ein Filtrat erhalten, aus welchem sich mit HNO_3 Thiosalicyls, in Ä. l., ausscheidet. Der durch vorsichtiges Veraschen von Thioform gewonnene Rückstand beträgt ca. 72% Bi_2O_3 und giebt mit Na_2CO_3 auf der Kohle vor dem Lötrohr ein Metallkorn (Bi).

Trikresol, Gemisch von o-, m- und p-Kresol (Schering, Berlin). Wasserhelle, kreosotartig riechende Fl. Wss. Lsg. reagiert neutral bis schwach sauer, D^{20}. 1,042 bis 1,049, F. 185—205°. 1 ccm giebt mit 2,5 ccm NaOH-Lauge und 50 ccm Wasser klare Lsg.

Trional, Diäthylsulfonmethyläthylmethan (Bayer, Elberfeld). Farb- und geruchlose Blättchen, in 300 Tln. W. l., ll. in A. und Ä., F. 76,5°. Mit Holzkohle erhitzt, Geruch nach Merkaptan. Wss. Lsg. darf durch $AgNO_3$ und $Ba(NO_3)_2$ nicht getrübt, 10 ccm derselben durch einen Tropfen Kaliumpermanganat ($^1/_{1000}$) innerhalb 5 Min. nicht entfärbt werden.

Tumenolpräparate (Farbwerke Höchst), gewonnen auf Grube Messel bei Darmstadt durch Einw. von H_2SO_4 auf Mineralöle. 1. Tumenol. venale, schwarzbraune M., Einwirkungsprod. von H_2SO_4 auf Tumenolsulfon. — 2. Tumenolöl (Tumenolsulfon), dickes, braunes Öl, in Ä. u. wss. Tumenolsulfons. l., in W. unl. — 3. Tumenolpulver (Acid. sulfotumenolic.). Die Sulfons. ist ein grauschwarses, in W. l. Pulver.

Tussol, mandelsaures Antipyrin (Farbwerke Höchst). Weifses, körniges Pulver, F. 52—53°, in 9 l k. W. und $^1/_2$ l h. W. l., ll. in A. Durch Alkalien wird die Base abgeschieden; wss. Lsg. giebt mit $NaNO_2$ Grünfärbung, resp. grünen Nd. von Nitrosoantipyrin. (Pharm. Post **18**. 177—78. 14/4. Wien.) v. Soden.

E. J. Parry und **C. E. Sage**, *Die Konstanten des Leberthrans.* Es wurden von zehn zweifellos reinen Proben folgende Konstanten bestimmt. $D^{15,5}$. variierte von 0,9227—0,9291, die Verseifungszahl von 17,90—19,34% KOH, die Jodabsorption von 153,5—168,4%, F. der Fettsäuren von 21,5—25°, das Molekulargewicht der Fettss. von 287,6—292,5. Die Proben enthielten 0,34—0,60% freie, als Öls. berechnete S. Die Fettss. aus vier Proben von hoher Jodzahl hatten Jodzahlen von 164,9—170,1. (Pharm. J. Transact. **55**. 119—20. 10/8. British Pharm. Conf. Bournemouth.) Bodl.

R. M. Shirmunsky, *Zur Frage über die desinfizierende Wirkung des Jodoforms.* Während man im allgemeinen die desinfizierende Wirkung des Jodoforms dem sich abscheidenden J zuschreibt, ist man neuerdings auch der Ansicht, dafs das Jodoform die Mikroben dadurch unschädlich mache, dafs es mit deren Zersetzungsprodd. chem. Verbb. eingehe, wofür einige Versuche des Vf. sprechen. De-Ruyter's Ansicht, dafs die desinfizierende Wirkung des CHJ_3 nur unter Mitwirkung des Eiters vor sich

gehe, wird nicht bestätigt. Käufliches CHJ_3 ist meistens mikrobenfrei, das im Ambulatorium angewandte nicht, so daſs letzteres geradezu ansteckend wirken kann. Um infiziertes CHJ_3 steril zu machen, muſs es mit $^1/_{10}$%iger Sublimatlsg. od. 5%iger Carbollsg. 24 Stunden kalt angerührt u. unter den bei derartigen Arbeiten bekannten Vorsichtsmaſsregeln filtriert und getrocknet werden. (Pharm. Z. f. Ruſsland **34**. 517—18. 13/8.) v. SODEN.

Skubich, *Beitrag zur Chloroformfrage.* Vf. betont, daſs etwaige Miſserfolge bei Anwendung von $CHCl_3$ häufig weniger in der mangelnden Güte des Prod. zu suchen sind, als in nicht sachgemäſser Aufbewahrung und Anwendung desselben. Auſserdem ist die individuelle und zeitliche Disposition des Patienten bis jetzt zu wenig berücksichtigt worden. Bei der Aufbewahrung ist ein 1%iger Zusatz von A. zum $CHCl_3$ ein sicheres Schutzmittel gegen zers. Einflüsse. Die Angabe des Herrn PICTET bei Gelegenheit der Bestimmung der kritischen Temperatur des $CHCl_3$, daſs reines $CHCl_3$ ohne A. bei Luftabschluſs viel haltbarer sei als solches mit A., dürfte nur in bezug auf das hohe Erhitzen bei den Bestimmungen (260° ca.) eine gewisse Richtigkeit haben. (Apoth.-Ztg. **10**. 620—21. 7/9. Berlin.) v. SODEN.

W. R. Dunstan u. **L. E. Boole**, *Das blasenziehende Prinzip des Crotonöles.* Man nahm früher an, daſs die blasenziehenden Eigenschaften des Crotonöles der *Crotonols.* od. dem *Crotonol*, einer der Öls. nahestehenden S. zukommen. Weitere Unters. ergaben, daſs die Crotonöls. hauptsächlich aus unwirksamen Fettss. besteht und nur geringe Mengen der wirksamen Fetts. enthält. Dieselbe wird durch Verseifen des in starkem A. löslichen Crotonöls mit PbO u. W. u. fraktionierte Fällung des in A. gel. Pb-Salzes mit W. in der letzten Fraktion als harzige, stark blasenziehende Masse, *Crotonharz* genannt, abgeschieden. Das Harz hat die empyrische Formel $C_{18}H_{18}O_4$ und ist vielleicht ein Lakton. Farbe hellgelb, F. 90°, wl. in W., Bzl., ll. in A., Ä., Chlf. Es hat neutrale Eigenschaften, wird von PbO u. W. nicht angegriffen, jedoch durch K_2CO_3 und Na_2CO_3 zersetzt. (Pharm. Journ. **1895**. 5.; Pharm. Centr.-H. **36**. 537—38. 19/9.) v. SODEN.

E. Breslauer, *Über die antibakterielle Wirkung der Salben mit besonderer Berücksichtigung des Einflusses der Konstituentien auf den Desinfektionswert.* Die Lanolin oder Unguentum leniens als Konstituens enthaltenden Salben waren stets den übrigen mit Adeps suillus etc. als Grundlage weit überlegen, sie töteten die als Testobjekte verwendeten Mikroorganismen stets in viel kürzerer Zeit, als die anderen, die Vaselin-, Fett- u. Lanolinum anhydricum-Salben. Resorbin stand ziemlich in der Mitte, es übertraf die letzteren Salbengrundlagen, ohne die ersteren zu erreichen. Öle verhielten sich verschieden. Carbolöl zeigte absolut keine desinfizierende Kraft (**82**. 367. 509), denn Wachstum blieb nach derselben Zeit aus, wie wenn die Bakterien in reinem Olivenöl gelegen hatten; Salicylsäureöl (Ol. Ricin. u. Ol. Oliv. åa) tötete die weniger resistenten Prodigiosusbazillen in 20 Min., auf Staphyl. pyog. aureus hatte es jedoch während 4-stdg. Einw. keinen wesentlichen Einfluſs gehabt. Von der Richtigkeit der Angabe GOTTSTEIN's, daſs diejenigen Salben, bei denen das Desinfiziens in Fetten, d. h. Salbengrundlagen l. ist, antiseptisch völlig unwirksam sein sollen, konnte sich Vf. nicht überzeugen. Carbolsäure-Lanolin zeigte z. B. eine ganz ansehnliche antibakterielle Wirk., denn es tötete den Prodigiosus in 5, den Staphyloc. pyogenes aur. in 45 Min. Der Umstand, daſs die wasserhaltigen Salben die Wirksamkeit des Desinfektionsmittel am meisten zur Geltung kommen lassen, ist für die Praxis sehr beachtenswert. (Z. Hyg. **20**. 165—97. Jauer; Dermatol. Klin. Breslau.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

E. v. Fedorow, *Theorie der Krystallstruktur. (Regelmäfsige Punktsysteme.) (Mit zwei Tafeln.)* Vf. legt in der Abhandlung, welche die Einleitung zu seiner Theorie der Krystallstruktur bilden soll, die mathematischen Grundlagen für die Lehre der regulären Raumteilung dar und giebt auf den Tafeln die Symmetrieelemente jedes regelmäfsigen Punktsystems an. In Schlufskapiteln wahrt der Vf. seinen Standpunkt gegenüber BARLOW (**95**. II. 609) und DE SOUZA-BRANDÃO (**95**. II. 610), auch führt er einige Beispiele ausführlich durch, „wie man die analytischen Gleichungen erhält und daraus die graphischen Zeichnungen projiziert." (Z. Krystall. **24**. 209—52. 1/3. [TURJINSK'sche Gruben, Ural.].) HAZARD.

A. S. Eakle und **W. Muthman**, *Über den sogenannten Schneebergit.* BREZINA beschrieb als Schneebergit ein Mineral von Schneeberg in Tirol, welches angeblich Antimon und Calcium enthielt, und dem von GROTH auf Grund dieser Angaben die Formel $CaSb_2O_4$ zugeschrieben wurde. Die quantitative Untersuchung des in gelben Oktaedern krystallisierenden Minerals ergab, dafs dasselbe reiner aluminiumreier Eisencalciumgranat mit 35,45% SiO_2, 32,22% Fe_2O_3 und 32,58% CaO ist (berechnet 35,43% SiO_2, 31,50% Fe_2O_3, 33,07% CaO). Antimon fehlt vollständig. D. ist 3,838. Das Mineral ist durch Metamorphose von Calcit und Breunerit entstanden. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] **50**. 244—46. München. Septbr.) BODL.

W. H. Sherzer, *Gediegener Schwefel in Michigan.* In dem oberen Helderbergkalkstein von Monroe County in Michigan fand sich eine 1—3 Fufs mächtige Schicht eines gelbbraunen, bituminösen, unreinen Kalksteins, der reich ist an Brachiopoden, Korallen und Bryozoen und von zahlreichen Hohlräumen durchzogen wird. Das Liegende ist ein kalkiger Sandstein, das Hangende dolomitischer Kalk. Die Hohlräume sind flach, so dafs sie nicht durch Auswaschung von oben, sondern von der Seite entstanden zu sein scheinen. Sie sind ausgekleidet mit Kalkspatkrystallen, Cölestin und Schwefel in Stücken bis zu Faustgröfse; nur in einem Hohlraum fand sich Gips. Es sind bisher 100 Barrel reinen Schwefels von der Lokalität gewonnen worden. Weder das Hangende, noch das Liegende der Schwefel führenden Schicht enthält Schwefel. Die Schicht wird von Schwefelwasserstoff führendem W. durchzogen, u. dieses scheint die Ursache der Schwefelablagerung zu sein. Der Schwefelwasserstoff stammt wahrscheinlich von der Zers. organischer Reste. Lager von Pyrit oder Markasit, durch deren Verwitterung Schwefelwasserstoff hätte gebildet sein können, fehlen. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] **50**. 246—48. Ypsilanti, Michigan. September.) BODLÄNDER.

J. Morozewicz, *Über die künstliche Darstellung von Spinell und Korund aus Silikatschmelzen.* Während nach den bisherigen Verss. Korund und Spinell im allgemeinen auf nassem Wege, bez. unter dem Einflusse von Fluor-, resp. Chlorwasserstoffgas erhalten wurden, gewann der Vf. die Mineralien aus Silikatschmelzen und zwar zunächst aus zwei Schmelzen von der Zus. I. und II. 14,45, resp. 10,05% Korund mit D^{22}. 4,012. Zwei andere Schmelzen ergaben dahingegen III. und IV., wobei der in denselben enthaltene Spinell die Zus. V., resp. VI. hatte u. V. für $D^{18,2}$ 3,45 ergab. Beide Mineralien erwiesen sich als deutlich auskrystallisiert.

Aus den Versuchen folgt, dafs zur Bildung von Korund und Spinell Mineralisatoren nicht erforderlich sind, dafs bei beiden die Schmelzen mit Al_2O_3 übersättigt sein müssen, dafs für den Spinell ein gleichzeitiger Mg-Reichtum erforderlich ist, dafs die Übersättigung mit Al_2O_3 im allgemeinen bei 30° beginnt und dafs in den

Korundschmelzen der ganze Al_2O_3-Überschuſs im allgemeinen dieses Mineral liefert, während man viel weniger Spinell erhält.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Spinell	Summe
I.	37,24	43,74	2,91	4,10	0,54	5,04	6,93	—	100,50
II.	39,40	39,75	2,20	5,60	0,83	3,94	7,60	—	99,32
III.	37,79	31,17	3,17	5,62	7,80	1,83	5,12	7,21	99,71
IV.	45,14	24,44	2,88	6,63	6,01	2,22	5,77	6,78	99,97
V.	—	65,83	8,16	—	26,89	—	—	—	100,88
VI.	—	62,00	12,00	—	26,56	—	—	—	100,56.

(Z. Krystall. **24**. 281—85. 1/3. [Warschau.].) HAZARD.

A. Lagorio, *Pyrogener Korund, dessen Verbreitung und Herkunft.* Der Vf. begründet die aus MOROZEWICZ's (obenstehendes Referat) Versuchen hervorgehenden Sätze und beschreibt dann das Verhalten von Korund, Smirgel, Andalusit, Cyanit, Disthen, Kaolin etc. in verschiedenen Silikatschmelzen. Es geht daraus hervor, daſs die unschmelzbaren Mineralien sehr wohl in einem entsprechenden Magma auflösbar sind; was besonders hervorzuheben ist, weil Schmelzbarkeit und Auflöslichkeit ganz allgemein verwechselt worden sind und das Auseinanderhalten dieser Begriffe die Existenz vieler Mineralien durch Wiederabscheidung zu erklären vermag, ohne daſs man an sogenannte Mineralisatoren zu denken braucht. Mineralisatoren sind überhaupt bloſs diejenigen Stoffe zu nennen, welche vorübergehend unbeständige Verbb. eingehen, die dann durch Zerfall das betreffende krystallisierte Mineral entstehen lassen. Oft genügt ein minimales Quantum eines solchen Stoffes zur Verwandlung groſser Mengen und dabei nimmt derselbe keinen Anteil an der Zus. des Endproduktes. (Z. Krystall. **24**. 285—96. 1/3. [Warschau. Mineralogisches Kabinet d. Univ. Oktober 1894.].) HAZARD.

P. Franco, *Analcim vom Mts. Somma.* Beobachtet wurden die Formen: (211), (100), (110). Die Krystalle zeigten einspringende und ausspringende, sehr stumpfe und der gröſsten Diagonale parallel verlaufende Kanten. An einer Platte wurde die KLEIN'sche Beobachtung bestätigt, daſs bei Erwärmung in trockener Luft die Doppelbrechung zu-, in Wasserdampf abnimmt. (Giornale di Min., Crist. e Petr. **3**. 232. [Neapel]; Z. Krystall. **24**. 304. 1/3. Ref. BARTALINI.) HAZARD.

D. Rossignoli, *Krystallographische Untersuchung des Quarzes vom Val Malenco.* Vf. zählt die Formen und Winkel der Quarzkrystalle auf, die entweder Parallelverwachsungen zweier oder mehrerer Individuen oder Zwillinge nach (111) sind. (Rivista di Min. e Crist. di R. Panebianco **10**. 3; Z. Krystall. **24**. 307—10. 1/3. Ref. BARTALINI.) HAZARD.

E. E. Howell, *Über zwei neue Meteoriten.* Der *Cherokeemeteorit* wurde im März 1894 in der Nähe von Cherokee Mills in Georgia gefunden. Er wog ursprünglich $15^1/_2$ Pfund und war stark oxydiert. Er zeigte sehr gut die WIDMANSTAETTEN'schen Figuren und enthielt gröſsere Mengen von Plessit. Der *El Capitan-Meteorit* wurde im Juli 1893 in New-Mexiko gefunden und hat ein Gewicht von 61 Pfund. Der Meteorit war noch sehr frisch und scheint mit demjenigen identisch zu sein, dessen Fall im Juli 1882 beobachtet worden war. Die WIDMANSTAETTEN'schen Figuren treten sehr gut hervor, das Eisen hat den gewöhnlichen Typus der oktaëdrischen Eisen mit breiten Streifen von Kamazit.

1. Cherokeemeteorit, 2. El Capitan-Meteorit.

	Fe	Ni	Co	Cu	Si	P	S	C
1.	91,96	6,70	0,50	0,03	Spur	0,11	0,01	Spur?
2.	90,51	8,40	0,60	0,05	Spur	0,24	Spur	—

(Am. J. Science, SILLIMAN [3.] **50**. 252—54. September.) BODLÄNDER.

Analytische Chemie.

N. Tarugi, *Ausschluſs des Schwefelammoniums (4. Gruppe) aus der qualitativen Analyse* (vgl. **95**. I. 358). Der Ersatz des Schwefelammoniums durch Ammoniumthioacetat hat sich nicht bewährt, da die Thioacetate, um welche es sich handelt, zu schwer zers. sind. Vf. benutzt *Ammoniumferricyanid* statt des Schwefelammoniums. *Verfahren*: Das Filtrat der Gruppe III (NH_3) wird zur Vertreibung von NH_3 gekocht, dann mit HCl angesäuert, Ammoniumferricyanid hinzugefügt und erwärmt. Der entstehende Nd. wird aufbewahrt (s. u.). Das Filtrat wird ammoniakal. gemacht und mit Ammoniumcarbonat gefällt. Ein entstehender Nd. kann nur die Carbonate des Calciums, Strontiums und Bariums enthalten. Das Filtrat hiervon wird mit Ammoniumphosphat gefällt und der entstehende Nd. aufbewahrt (s. u.). Das Filtrat hiervon wird mit Essigsäure angesäuert. Ein entstehender Nd. zeigt die Ggw. von Zink an, welches so als Ferricyanid niedergeschlagen wird. *Analyse des Nd., welcher mit Ammoniumferricyanid erhalten wird.* Dieser Nd. wird mit NH_3 behandelt und filtriert. Im Filtrat findet sich etwa vorhandenes Nickelferricyanid, welches durch HCl niedergeschlagen werden kann, auf dem Filter bleiben Mangan und Kobalt. Das Mangan kann durch Überführung in Übermangansäure mittels Bleisuperoxyd und HNO_3 oder durch die Schmelze mit Salpeter und Soda erkannt werden. Kobalt wird durch die Perlenfärbung erkannt, wobei die reduzierende Flamme zu benutzen ist, damit etwa gegenwärtiges Mangan nicht störe. Kobalt und Mangan können auch folgendermaſsen getrennt werden. Die Ndd. werden gesammelt, getrocknet, mit verdünntester HCl gewaschen, bis dieselbe farblos abläuft, dann in konz. heiſser HCl gelöst, die Lsg. eingedampft und der Rückstand mit W. aufgenommen. Die wss. Lsg. wird mit Cyankalium bis zur Wiederauflsg. des entstandenen Nd. versetzt, wenige Tropfen Kaliumnitratlsg. und 1 Tropfen HNO_3 zugesetzt. Spuren von Kobalt geben sich hierbei durch Rotfärbung der Lsg., Mangan durch einen grünlichen Nd. zu erkennen. *Analyse des Nd. welcher mit Ammoniumphosphat erhalten wird.* Dieser Nd. kann aufser Magnesium auch Calcium und Aluminium enthalten. Der Nd. wird in Essigsäure gelöst, ein etwa bleibender Rückstand ist Aluminiumphosphat. Das Filtrat wird mit Oxalsäure versetzt. Entsteht ein Nd. so war Calcium zugegen. Das Filtrat hiervon wird ammoniakalisch gemacht, wobei sich Magnesium als Nd. von Magnesiumammoniumphosphat zu erkennen giebt. (L'Orosi **18**. 227—30. Pisa. Chem. pharm. Lab. des Prof. B. Schiff.) **Fromm.**

B. Neumann, *Welche elektrolytischen Methoden sind in der analytischen Praxis mit Vorteil verwendbar?* (Forts. zu S. 690.) Unter ausführlicher Litteraturangabe kritisiert Vf. nach den erwähnten Gesichtspunkten die Methoden zur Bestimmung von Mn, Pb, Fe, Cd, Co, Ni, Zn, Au, Bi, As, Ag, Hg, Cu. Die Bestimmung u. Trennung des Mn durch Elektrolyse ist nicht anzuwenden, weil die Trennung mangelhaft, u. die allein sichere Resultate gebende Abscheidung als MnO_2 aus saurer Lsg. zu geringe Mengen festhaftenden Nd. giebt. Die Abscheidung nach Smith u. Fränkel als Metall ist unzulässig, weil das Metall durch Wasserzersetzung beim Auswaschen Verluste erleidet (leicht zu vermeiden durch Auswaschen bei geschlossenem Strom. D. Ref.). — Pb wird mit Vorteil als PbO_2 aus Lsg. in HNO_3, 10% freie S. mindestens haltend, auf matter Elektrode festhaftend niedergeschlagen; die Temperatur darf dabei nicht über 60—70° gesteigert werden, anderenfalls tritt Abblättern der PbO_2 ein. Bei gewöhnlicher Temperatur wird die Stromstärke am besten für 100 qcm auf 1—2 Amp. gehalten bei 2,3—2,7 Volt. Eine Stunde genügt zur Ausfällung von 1—2 g. Das PbO_2 ist wasserhaltig u. muſs bei 180—190° getrocknet werden. Mit dem PbO_2 kann nur noch Bi abgeschieden werden, da Ag bei 15% HNO_3-Gehalt u. Zusatz einiger

Tropfen Oxals.-Lsg. nicht in das PbO_2 eingeht. — Fe; hierbei sind alle Fällungen aus Lsgg. mit Weins. oder Citronens. zu verwerfen, da sie C-haltiges Metall geben; am geeignetsten wäre noch die Abscheidung aus Lsg. des oxalsauren Ammon-Doppelsalzes (CLASSEN **94**. II. 812), immerhin ist titrimetrische Bestimmung an Schnelligkeit u. Einfachheit überlegen. — Cd läßt sich aus konz. Lsg. gut erhalten, doch dauert die Fällung für die Praxis zu lange. — Ni u. Co; für diese ist die Elektrolyse der ammoniakalischen Sulfat-Lsg. sehr vorteilhaft, da bei Legierungen oder Erzen nach der Fällung mit H_2S Fe, Mn u. Al, besonders bei wiederholter Fällung, sehr rein durch NH_3 von Ni u. Co getrennt werden; Zn ist aus essigsaurer Lsg. durch H_2S oder nach dem von NISSENSON u. dem gegebenen Verf. (S. 255) zu entfernen. Co u. Ni können elektrolytisch in der Praxis nach VORTMANN (**93**. II. 1070) in alkalischer Weins. haltender Lsg. bei Stromstärke < 1 Amp. getrennt werden. — Zn, Bi, As, Ag eignen sich nicht zur elektrolytischen Bestimmung. — Hg kann bei Gehaltsermittlung in reinen Erzen aus NaCl- oder Na_2S-Lsg. sehr gut elektrolytisch ermittelt werden. — Für Cu sind die Fällungen aus schwefelsaurer oder salpetersaurer Lsg. mustergültig; am besten wird in salpetersaurer Lsg. bei 8% freier S. mit 1—2 Amp. auf 100 qcm Kathodenfläche, 2,2—2,7 Volt u. 50—60° gearbeitet. Die Stromdichte kann, ohne zu schaden, über 3 Amp. steigen; indessen wächst die Cu-Abscheidung nicht mit der Stromdichte, sondern steigende Mengen H treten auf. Die gleichen Bedingungen gelten für schwelfelsaure Lsg. mit 3% freier S. (Wird fortgesetzt.) (Ztschr. Elektrotechn. u. Elektrochemie **1895**. 252—60.) SCHMITZ-DUMONT.

Peipers, *Praktische Methode der Kohlenstoffbestimmuug in Eisen.* Erforderlich sind zwei unglasierte Porzellantafeln, ein Becherglas mit 12,5%iger Kupferchloridchlorammoniumlsg. und sechs Normalstahlstäbe mit den genau bekannten C-Gehalten von 0,2, 0,4, 0,6, 0.8, 1,0 u. 1,2%. Auf der Mitte der Porzellantafel zieht man mit einer Ecke des zu untersuchenden Eisens, welche ganz reine Metallfläche zeigen muß, Striche, so daß etwa eine Fläche von der Länge und Breite eines Fingers mit den Strichen schattiert ist. In gleicher Weise schattiert man rechts und links von obiger Fläche mit zwei Normalstäben, taucht dann die Platte bis zur Mitte der Zeichnung in das Becherglas mit der Cu-Lsg., spült nach einigen Minuten die Platte leicht mit W. ab und liest durch Vergleichung der zurückgebliebenen, nunmehr nur aus C bestehenden Zeichnung des Probestückes mit der der Normalstäbe den gesuchten C-Gehalt ab. Preis des App. 20 Mark. (Bei größerem Si-Gehalte des Eisens dürften kaum brauchbare Resultate erhalten werden. D. Ref.) (Österr. Z. Berg-Hütt. **34**. 477—78.) SCHMITZ-DUMONT.

Gunner Jörgensen, *Borsäurebestimmung durch Titrieren.* L. BARTHE (**94**. I. 603) hat gefunden, daß Bors., welche im allgemeinen auf Indikatoren nicht einwirkt, bei Ggw. von Mannit od. Glycerin deutlich saure Rk. zeigt u. auf diese Weise sich titrieren läßt. Vf. hat diese Methode mit Rücksicht auf die Lebensmittelanalyse geprüft und giebt für eine mit Bors. versetzte Milch folg. Verf. an: 100 g Milch, mit gewogenen Mengen Bors. versetzt, werden nach Zusatz von etwas Na_2CO_3 eingedampft, Rückstand verascht, Asche mit verdünnt. HNO_3 aufgenommen, filtriert u. zur Verjagung aller CO_2 erwärmt. Filtrat wird mit Phenolphtaleïn u. NaOH-Lsg. bis zur Neutralisation versetzt (der hierbei stattfindende Nd. von Phosphaten schadet nicht) und die neutrale Lsg. nach Zusatz von Glycerin mit Normal-NaOH titriert. 62 g. Bors. brauchen hierbei 1014 ccm NaOH-Lauge. (Nordisk pharmac. Tidskrift; Pharm. Centr.-H. **36**. 545. 19/9.) v. SODEN.

Ishewski u. Radswizki, *Über die Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber bei Gegenwart organischer Substanzen.* Vff. zerstören die organ. Substanz (1 Tl.) durch Kochen mit konz. H_2SO_4 (10 Tle.) in einem KJELDAHL'schen Kolben, wobei geringe Mengen Hg sich verflüchtigen, welche vernachlässigt werden können. Die völlig

farblose Fl. wird dann mit 5—6 hintereinander geschalteten MEIDINGER-Elementen in 1 Tage elektrolysiert. Als Kathode wird ein Goldstift benutzt u. von diesem das abgeschiedene Hg in ein einseitiges Glasröhrchen durch Erhitzen getrieben und dort mit etwas Jod als HgJ_2 sichtbar gemacht. Nach dieser abgeänderten SCHNEIDER'schen Methode gelang noch der Nachweis von 0,000 025 g Hg; Pharm. Z. für Rufsland **34**. 563—64. 3/9.) v. SODEN.

H. Puchner, *Über die Bestimmung der Trockensubstanz im Torf.* Die vom Vf. angestellten Trocknungsverss. wurden ausgeführt einerseits durch Trocknen bei 105° und nachheriges Erkalten über Chlorcalcium oder Schwefelsäure, andererseits durch Trocknen im luftleeren Raume durch Schwefels. oder Phosphorsäureanhydrid. Die letzte Methode erwies sich als die allein zuverlässige, erforderte aber zwischen 21 u. 36 Tage Zeit. (Landw. Ver.-Stat. **46**. 221—31. Weihenstephan.) HAEFCKE.

M. Klar, *Anilin zur maßanalytischen Gehaltsbestimmung von Formaldehyd.* Anstatt nach älterem Verf. die Formaldehydlsg. in Anilinlsg. einzutragen und aus dem Gewicht des ausgeschiedenen Anhydroformaldehydanilins durch Multiplikation mit 0,2857 den Formaldehyd zu berechnen, empfiehlt sich die Anwendung des folgenden titrimetrischen Verf.: 3 g reinstes Anilin werden zu 1000 ccm gel. u. der Gehalt durch Titrieren mit $^{11}/_{10}$ HCl u. einigen Tropfen Kongorotlsg. (1 : 1000) ermittelt, wobei Umschlag in ein stark blaustichiges Violett als Endpunkt der Titration eingehalten wird. Zu 400 ccm dieser Anilinlsg., in einem 500 ccm-Kolben befindlich, wird 1 ccm der zu prüfenden Formaldehydlsg. tropfenweise zugegeben, die Fl. zur Marke 500 ccm aufgefüllt, nach einiger Zeit der Ruhe abfiltriert und ein aliquoter Teil des Filtrates mit $^1/_{10}$N.-HCl u. Kongorot als Indikator zurücktitriert, wonach dann der Formaldehyd zu berechnen ist. Diese Methode hat indes keinen Vorzug vor dem NH_3-Verfahren. (Pharm. Ztg. **1895**. 611—12.) SCHMITZ-DUMONT.

Bemerkungen *über einige Methoden zum Nachweis u. zur Bestimmung von Empyreumas im Liquor ammonii caustici.* Zum Vergleich wurden angewandt: I technisches Ammoniak; II käufliches Ammoniak, gute Qualität; III chemisch reines Ammoniak aus reinem Salmiak. Methode von W. KINZEL, beruht auf der Bildung leicht zersetzlicher $HgCl_2$-Verbb. des Pyridins u. seiner Alkylderivate. Ausführung: 100 g NH_3, mit verd. H_2SO_4 (1 : 5) unter Kühlung gesättigt, werden auf 400 ccm verdünnt, mit einigen Tropfen NaOH-Lauge alk. gemacht u. $^3/_4$ abdestilliert. Destillat mit 10 g. gel. $HgCl_2$ versetzt, wieder auf 400 ccm verdünnt u. $^3/_4$ abdestilliert. Dieses zweite Destillat wird in $^1/_{10}$ Normal-HCl aufgefangen und titriert. Gutes Ammoniak für pharmaz. Zwecke darf nicht mehr wie 2 ccm $^1/_{10}$ Normal-HCl, incl. 0,8 ccm welche für übergegangenes NH_3 in Anrechnung zu bringen sind, gebrauchen. Probe I brauchte 7 ccm, war schlecht; Probe II brauchte 0,5 ccm, Probe, III 0,2 ccm, beide gut. BERNBECK's Methode, nach welcher beim Überschichten von NH_3 mit roher HNO_3 bei Ggw. von Teerprodd. ein roter Ring entstehen soll, gab bei den 3 Mustern keine Resultate, ist also unbrauchbar. — Die HNO_3-Probe der Pharm. G. III. war auch ungenügend, da alle drei Proben farblose Rückstände hinterliefsen; nur, wenn kein Überschufs von HNO_3 genommen wurde, so dafs eine neutrale Lsg. verdampfte, gab Ammoniak I. gelblichen Rückstand. — Die OST'sche Methode, welche darauf basiert, dafs Pyridinbasen mit S. erst dann neutralisiert werden, wenn alles NH_3 gebunden ist, welcher Punkt durch Zusatz von einem Tropfen Methylorange leicht ermittelt werden kann, war die empfindlichste. Ammoniak I. roch stark nach Empyreuma, II. nur schwach, III. gar nicht mehr. (Pharm. Ztg. **40**. 589. 7/9.) v. SODEN.

Patente.

G. S. Albright, Edgbaston, Birmingham u. **J. J. Hood**, London. *Verbesserungen in der Fabrikation von Sulfocyaniden.* Man erhitzt ein Gemisch von CS_2, NH_3-Lsg. u. Magnesiahydrat, zusammen mit Ätzkalk oder Ätzalkali in einem geschlossenen Gefäfs, bis ein Druck von 50—90 Pfd. auf den Zoll erreicht wird. Nach beendeter Rk. kocht man unter Atmosphärendruck und benutzt den entweichenden Schwefelwasserstoff zur Gewinnung von Schwefel oder Schwefels. Das bei dem Prozefs entstandene Magnesiumrhodanid wird durch den Ätzkalk oder das Ätzalkali unter Fällung von Ätzmagnesia u. Bildung von Calcium- oder Kaliumrhodanid zers., u. die gefällte Ätzmagnesia dient für eine neue Operation. Aus dem Calciumrhodanid wird durch Alkalicarbonat oder -sulfat Alkalirhodanid gebildet. (EP. 14 154. 23/7. 94. J. Soc. Chem. Ind. **14**. 657. 31/7.) BODL.

H. W. Crowther, West-Bromwich, **E. C. Rossiter**, Smethwick, **J. J. Hood**, London und **G. S. Albright**, Edgbaston, Birmingham. *Verbesserungen in der Darstellung von Ferrocyaniden des Kaliums und Natriums aus ihren Sulfocyaniden und hierzu geeignete Apparate.* Die für das Verf. benutzten Rhodanide müssen völlig wasserfrei sein, und da sie hartnäckig W. zurückhalten, mufs man sie längere Zeit im geschmolzenen Zustande mit einem Strome von trockenem Stickstoff oder mit der aus Kalköfen gewonnenen Kohlens. behandeln. Das Eisen wird in Form von Bohrspänen oder Drehspänen angewendet, die von Rost vollkommen frei sein müssen und eventuell davon durch Behandlung mit einem als Nebenprod. abfallenden l. Sulfid befreit werden. Hat man das geschmolzene, mit dem Eisen versetzte Rhodanid durch längere Behandlung bei 450—500° F. mit einem trockenen, inaktiven Gas von W. befreit, so bringt man die Gefäfse, in denen sich das Salz befindet, in einen Ofen, in dem sie auf Rotglut erhitzt werden, während der Inhalt durch ein Rührwerk in Bewegung versetzt wird. Die Gefäfse müssen während der Zers. luftdicht verschlossen sein. Man läfst unter Abschluís von Luft erkalten und laugt mit h. W. aus. Aus der Lsg. gewinnt man durch Krystallisation die Ferrocyanide; die in der Mutterlange verbleibenden Sulfide werden durch Behandlung mit CO_2 in Carbonate verwandelt. (EP. 8305. 26/4. J. Soc. Chem. Ind. **14**. 656—57. 31/7.) BODL.

James Greenwood, London, *Verbesserungen in der Fabrikation von Ammoniaksoda.* Statt das Chlorammonium durch Kalk zu zers., behandelt man es mit einem Metalloxyd, z. B. mit Zinkoxyd, welches man durch Rösten von Galmei erhält. Es wird freies NH_3 u. eine Lsg. von Chlorzink erhalten. Durch Elektrolyse der letzteren gewinnt man Chlor u. metallisches Zink. (EP. 11 655. 15/6. 94. (J. Soc. Chem. Ind.) **14**. 657. 31/7.) BODL.

W. Mac D. Mackey, Leeds u. **J. F. Hutcheson**, Glasgow, *Verbesserungen in der Darstellung von Ammoniak.* Man führt in einen vertikalen Ofen mit basischem Futter Koks oder Holzkohle zusammen mit Kaliumcarbonat, Ätzkali, Kaliumoxyd oder Kaliumnitrat ein, denen eine kleine Menge, nicht mehr als $^1/_5$, einer entsprechenden Barium-, Calcium- oder Natriumverb. zugesetzt werden kann. Man bringt die M. durch unten zugeführten Gebläsewind in Glut und führt in die Mitte des Ofens Wasserdampf ein, durch welchen die in dem unteren Teil gebildeten u. verflüchtigten Cyanide zersetzt werden. Das hierbei gebildete NH_3 wird aufserhalb des Ofens kondensiert. Das regenerierte Kaliumcarbonat geht mit der aufgefüllten Kohle wieder in die tiefere Zone des Ofens, in der es von neuem in Cyanid verwandelt wird, so dafs man frisches Alkali nur zum Ersatz der zufälligen Verluste nachzufüllen braucht. (EP. 13 315. 10/7. 94. J. Soc. Chem. Ind. **14**. 657. 31/7.) BODL.

H. Wilcox, Stanford-le-Hope, Essex, *Verbesserungen bezüglich der Fabrikation von Bleiweifs und Ammonsalzen.* Ammoniumsulfat wird durch Erhitzen mit Kreide in Ggw. von W. oder im trockenen Zustande zers., und das Gemisch von NH_3, CO_2 und W., welches dabei entweicht, wird zunächst in eine Lsg. von Bleinitrat u. darauf in eine Lsg. von basischem Bleiacetat geleitet. Aus der ersten Lsg. fällt Bleiweifs, und es bleibt eine Lsg. von Ammoniumnitrat, aus der letzteres Salz durch Krystalli-

sation gewonnen wird. Die überschüssige CO_2 fällt aus der Bleiessigleg. gleichz... Bleiweifs. Das hierbei entstehende neutrale Bleiacetat wird von neuem in basi... Salz verwandelt und wieder benutzt. Statt des Bleinitrats kann man auch Hy... verwenden, so dafs die gesamte CO_2 durch das basische Acetat gebunden wi... (EP. 13 202. 7/7. 94.; J. Soc. Chem. Ind. **14**. 666. 31/7.) Bost.

H. Neuendorf, Berlin, *Verfahren zum Kaustisieren von Alkalicarbonaten.* B... dem üblichen Kaustisieren der Alkalicarbonate mufs ein Überschufs an Kalk ang... wendet werden und ist der erhältliche Kalkschlamm wegen seines Gehaltes an u... verbrauchtem Kalk schwer auszuwaschen, so dafs erhebliche Mengen Alkali in de... Schlamm zurückbleiben. Beide Übelstände sollen gemäfs vorliegender Erfindu... dadurch beseitigt werden, dafs die Carbonatlauge zunächst nur teilweise durch d... bei einer früheren Operation erhaltene Gemenge von Calciumcarbonat und K... kaustisiert wird, wobei letzterer vollständig verbraucht wird und so der Niederse... fast nur aus Calciumcarbonat besteht, und dann nach Entfernung des Schlam... mit einem Überschufs an frischem Kalk fertig kaustisiert wird; der kalkhalt... Schlamm der letzten Operation dient wieder zur Vorbehandlung einer frischen Lsg. (Patentbl. **16**. 585. DRP. 81 923. 18/11. 94.)

K. J. Bayer, Brünn, Mähren, *Darstellung von Kaliumchlorat unter Anwend... von Zinkoxyd.* An Stelle der bisher zur Anwendung kommenden Kalks oder M... Magnesia bei der Darstellung von Kaliumchlorat soll Zinkoxyd als Absorptionsm... für das Chlor verwendet werden, um auf diese Weise zu einem wertvolleren Neb... produkte, dem Chlorzink, zu gelangen. Das Zinkoxyd mufs jedoch so frei als m... lich von Eisen, Mangan, Arsen und Antimon sein, um Verluste zu vermeiden. Fer... ist es vorteilhaft, bei der Sättigung des mit Wasser aufgeschlämmten Zinkoxy... sogleich die zur Umsetzung erforderliche Menge Chlorkalium zuzusetzen und vor d... Einleiten des Chlorgases die Temperatur der Lösung auf 95—98° zu bringen, da m... in dieser Weise die Ausscheidung von basischem Chlorzink vermieden wird. (Paten... **16**. 585. DRP. 81 804. 31/9. 94.)

R. E. Chatfield, Woodlands Sewardstone, Chingford, County of Essex, Engl... *Verwertung von Natriumdisulfat.* Das bei der Darst. von Salpeters. u. anderen ... abfallende saure Natriumsulfat wird unter Zugabe von W. mit Ammoniak neutr... siert. Die Lsg. wird behufs Verarbeitung auf neutrales Natriumsulfat u. Ammoni... sulfat entweder bei erhöhter Temperatur eingedampft, bis eine Probe bei etwas un... dem K. liegender Temperatur etwa das D. 1,380 zeigt, und das sich ausscheidend... wasserfreie Natriumsulfat von Zeit zu Zeit herausgeschöpft; oder die Lösung w... zweckmäfsig auf ein D. von etwa 1,275—1,300 bei ungefähr 32° gebracht und ab... kühlt, wobei Glaubersalz auskrystallisiert und Ammoniumsulfat in Lsg. bleibt. ... so erhältlichen ammoniumsulfatreichen Laugen werden eingedampft und die a... fallenden Salzgemische mit W. oder kalten Mutterlaugen oder Natriumsulfatwas... wasser behandelt, bis das D. der das Ammoniumsulfat aufnehmenden Lsg. zu ste... aufhört, worauf letztere bei erhöhter Temperatur, bis eine Probe derselben ei... D. 1,380 zeigt, eingedampft, und sich abscheidendes Ammoniumsulfat entfernt wi... (Patentbl. **16**. 646. DRP. 82 443. 11/5. 94.)

M. Prentice, Stowmarket, *Darstellung eines Doppelsalzes von Natriumsulfit u... Natriumcarbonat.* Das Doppelsalz von der Zusammensetzung: $2Na_2SO_3.Na_2C... + 21H_2O$ wird erhalten, wenn man 7 Gewichtsteile krystallisiertes Natriumsulfit u... 4 Gewichtsteile krystallisiertes Natriumcarbonat in 12 Gewichtsteilen Wasser auf... diese Lösung abdampft (eventuell im Vakuum über Schwefelsäure), bis sich e... schwache Haut an der Oberfläche bildet, und dann auskrystallisieren läfst. D... Krystalle sind in heifsem Wasser bedeutend ll. als in kaltem und verlieren bei 1... ihr gesamtes Krystallwasser, bei Luftzutritt unter schwacher Oxydation. We... man die Lösung des Salzes bei 60° abdampft, so erhält man nadelförmige Krysta... die an der Luft nicht verwittern. Das Doppelsalz kann als Ersatz für Natriumsu... verwendet werden, z. B. mit Vorteil beim Entwickeln in der Photographie, da es ... auch in der Lsg. durch die Einw. des Lichtes nicht verändert. (Patentbl. **16**. 6... DRP. 81 667. 24/10. 94.)

F. A. Gooch, Newhaven, u. **L. Waldo**, Bridgeport, Connecticut, V. St. A., *Reduktion von Aluminiumverbindungen durch Elektrolyse auf schmelzflüssigem Wege* Dem aus einer Halogenverbindung des Aluminiums allein oder aus einer Mischung derselben mit der Halogenverbindung eines Alkali-, bezw. Erdalkalimetalles bestehenden schmelzflüssigen Elektrolyten wird ein Wasser enthaltender Körper, z. B. krystallinisches Chloraluminium ($Al_2Cl_6 + 12H_2O$) zugesetzt. Hierdurch wird in der Schmelze durch Zersetzung des Wassers Wasserstoff erzeugt, der sich mit dem an der Anode freiwerdenden Halogen zu Halogenwasserstoff verbindet, der weniger zerstörend auf die Anode einwirkt als freies Halogen. (Pbl. **16**. 628. DRP. 82148. 24/10. 94.)

J. Lux, Wien. *Wiederbelebung gebrauchter Knochenkohle.* Die Kohle wird nicht, wie im Hauptpatent, mit Leim oder Blut, sondern mit Melasse, Glucoselösung oder mehlhaltigen Flüssigkeiten getränkt, getrocknet und geglüht. Die genannten vegetabilischen Stoffe sind billiger als die früher benutzten animalischen, sowie auch reinlicher in der Anwendung. (Pbl. **16**. 632. DRP. 81889. 11/9. 94. — Zus.-Pat. zu 75976. 8/9. 93; vgl. C. **94**. II. 911).

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M. *Darstellung von Disazofarbstoffen aus β_1-Chlor-α_4 β_2-naphtolsulfosäure.* Wenn die Diazoverbindung der γ-Amidonaphtolsulfosäure mit Kupferchlorür in Berührung gebracht wird, so geht sie unter Stickstoffentwickelung in eine Chlornaphtolsulfosäure über. Die Disazofarbstoffe aus dieser Säure zeigen die gleiche hervorragende Lichtechtheit und Alkalibeständigkeit, wie die Farbstoffe aus der γ-Amidonaphtolsulfosäure selbst, unterscheiden sich jedoch von letzteren durch ihre klarere blaue Nüance und sind nicht diazotierbar. Die Herstellung der Disazofarbstoffe erfolgt in der üblichen Weise. (Pbl. **16**. 625. DRP. 82283. 20/12. 93.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M. *Darstellung von Disazofarbstoffen aus α_1 α_4-Chlornaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure.* Die Perichlornaphtoldisulfosäure, welche durch Austausch von NH_2 gegen Chlor aus der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure H entsteht, läfst sich mit Tetrazokörpern zu Disazofarbstoffen vereinigen, die durch grofse Echtheit und aufserordentlich reine Nüancen ausgezeichnet sind. Aus der Perichlornaphtoldisulfosäure lassen sich ferner gemischte Disazofarbstoffe erhalten. Von besonderem Wert ist die Anwendung der Säure zu unsymmetrischen Kombinationen in den Fällen, in denen es sich um Erzielung reiner Nüancen handelt. (Pbl. **16**. 625. DRP. 82285. 20/12. 93.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin. *Darstellung echter Wollfarbstoffe aus Dichlortolidin.* Das nach dem Verfahren des Patentes Nr. 82140 aus Chlor-o-nitrotoluol darstellbare Dichlortolidin liefert bei der Combination mit 2 Mol. von Mono- oder Disulfosäuren des β-, bezw. α-Naphtols, bezw. mit 1 Mol. dieser Säuren und 1 Mol. β-Naphtol rote Tetrazofarbstoffe, welche sich durch grofse Echtheit gegen schweflige Säure und Wäsche, sowie durch Lichtechtheit auszeichnen. Die auf diese Weise mittels der Naphtolmonosulfosäuren (Nev. Winther-, Bayer- und F-Säure), sowie mit den Naphtoldisulfosäuren (ε, γ und R) hergestellten Kombinationen färben die Wolle im sauren Bade gelbrot bis rot. (Pbl. **16**. 591. DRP. 81915. 15/7. 94.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Sulfosäuren aromatisch substituierter Rhodaminimide.* Die Rhodamine zweibasischer Carbonsäuren gehen beim Behandeln mit primären aromatischen Aminen bei höherer Temperatur in farblose Verbindungen über, die sich von den ursprünglichen Rhodaminbasen in ihrer Zusammensetzung dadurch unterscheiden, dafs ein Sauerstoffatom der anhydrischen Gruppe $<^{C}_{CO}>O$ durch die Phenylimidgruppe NC_6H_5 ersetzt ist. Diese Verbindungen (Rhodaminalphylimide oder Rhodaminanhydroanilide) bilden den Gegenstand der Patentschrift Nr. 80153. Durch Behandlung mit Schwefelsäure, vorzugsweise rauchender Säure, gehen sie in Sulfosäuren über, welche als Farbstoffe von hervorragender Bedeutung sind, indem sie mit dem Feuer und der Reinheit der Rhodaminfarbstoffe die Fähigkeit verbinden, Wolle in beliebig tiefen Tönen anzufärben, was bekanntlich mit den basischen Rhodaminen nicht möglich ist. (Pbl. **16**. 575. DRP. 81958. 8/12. 93.

Dahl & Co., Barmen, *Darstellung eines Beizenfarbstoffs.* Ein Chrombeizen grün färbender Farbstoff wird erhalten, wenn man den aus der Natriumbisulfitverbindung des Nitroso-β-naphtols und Salzsäure oder durch alkalische Oxydation der α_1-Amido-β_1-naphtol-α_2-sulfosäure zu erhaltenden braunen, an sich wertlosen Farbstoff mit kohlensauren oder ätzenden Alkalien in wässeriger Lösung kocht. (Pbl. 16. 591. DRP. 82097. 19/1.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co, Elberfeld, *Darstellung blauer beizenfärbender Farbstoffe.* Zum Hexaoxyanthrachinon gelangt man auch, wenn man an Stelle des Anthrachrysons in dem Verfahren des Hauptpatents andere Di-, Tri- und Tetraoxyanthrachinone, welche die Hydroxylgruppen auf beide Benzolkerne des Anthrachinonmoleküls verteilt enthalten, setzt. So lassen sich nach diesem Verfahren in auf Chrombeize blau färbende Farbstoffe überführen: Anthrarufin, Oxychrysazin, Anthraflavinsäure oder das direkte Kondensationsprodukt von m- Oxybenzoësäure, welches zum grofsen Teil aus Anthraflavinsäure besteht, sowie die beiden Trioxyanthrachinone, welche durch Kondensation von 1 Mol. m- Oxybenzoësäure mit 1 Mol. sym. Dioxybenzoësäure entstehen. Statt dieser Oxyanthrachinone können auch ihre Sulfosäuren angewendet werden, wobei in den meisten Fällen bei der Reaktionstemperatur die Sulfogruppe abgespalten wird. Ferner kann man, statt von den Oxyanthrachinonen selbst auszugehen, auch direkt die ihnen zu Grunde liegenden Oxybenzoësäuren und Borsäure in Farbstoffe überführen, wie es in der Patentschrift Nr. 81481 für die sym. Dioxybenzoësäure gezeigt wurde. Es gilt dies speziell für die m-Oxybenzoësäure. (Pbl. 16. 576. DRP. 81959. 24/12. 93. — Zus. zu 81481. 19/12. 93.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Einführung von Hydroxylgruppen in Anthrachinonderivate.* In dem Verfahren des Hauptpatentes zur Darstellung von Oxyanthrachinonen unter Verwendung von Borsäure wird an Stelle von Anthrachryson hier Anthrachinon oder eine von dessen Sulfosäuren unter Zusatz von Borsäure mit konzentrierter, monohydratischer oder schwach rauchender Schwefelsäure auf 250 bis 300° erhitzt. Als erste Hydroxylierungsstufe tritt Chinizarin auf, welches so leicht und in grofser Menge gewonnen werden kann. Durch weiter Oxydation wird dasselbe dann in Purpurin übergeführt. Je nach den Versuchsbedingungen entstehen auch gröfsere oder geringere Mengen von Sulfosäuren der Oxyanthrachinone, welche durch Aussalzen leicht isoliert und durch Abspalten der Sulfogruppe nach bekannten Methoden in die Oxyanthrachinone selbst übergeführt werden können. Das Verfahren ist ebenfalls anwendbar auf die Sulfosäuren des Anthrachinons, wobei im Laufe der Reaktton die Sulfogruppen teilweise abgespalten werden. (Pbl. 16. 576. DRP. 81960. 28/12. 93. Zus. zu vorst. Patent.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Einführung von Hydroxylgruppen in die Anthrachinonchinoline mittels Borsäure.* An Stelle von Anthrachryson in dem Verfahren des Hauptpatentes werden hier Mono-, Di- oder Trioxyanthrachinonchinoline mit konzentrierter Schwefels., Schwefelsäuremonohydrat oder schwach rauchender Schwefelsäure unter Zusatz von Borsäure auf Temperaturen von 250 bis 300° erhitzt. (Pbl. 16. 576. DRP. 81961. 18/1. 94. — Zus. zu vorst. Patent.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von roten bis violetten Azinfarbstoffen.* Die in Pat. Nr. 80977 beschriebenen Basen (Amidotolylphenylamin und dessen Homologe) kondensieren sich leicht und glatt mit den p-Nitrosoderivaten der sekundären und tertiären aromatischen Amine zu wertvollen roten bis violetten Azinfarbstoffen, welche sich durch ihre lebhafte Nüance und ihre Wasch- und Lichtechtheit, sowie vor allem durch ihre Alkaliechtheit auszeichnen. Zur Darstellung der neuen Farbstoffe verfährt man in der Weise, dafs man die erwähnten Basen mit den Nitrosoverbindungen aromatischer Amine am besten bei Gegenwart eines geeigneten Lösungs- oder Verdünnungsmittels kalt zusammenbringt u. das dabei zunächst entstehende Indamin zweckmäfsig durch Erwärmen der Reaktionsmasse in das Azin überführt. Man kann auch von vornherein erwärmen, ohne die vollständige Bildung des Indamins abzuwarten. Andererseits läfst sich die Entstehung des Azins auch durch längeres Stehenlassen in der Kälte bewerkstelligen. (Pbl. 16. 591. 81963. 11/5. 94.)

Schlufs der Redaktion: den 1. Okt. 1895.

Chemisches Central-Blatt.

1895 Band II. Nr. 17. 23. Oktober.

Allgemeine und physikalische Chemie.

C. E. Linebarger, *Über die Dampfspannungen von Gemischen flüchtiger Flüssigkeiten.* (Forts. von S. 585.) Es werden noch folgende Bestimmungen der Dampfspannungen bei 34,8° mitgeteilt:

Toluol und Chloroform.

Moleküle $CHCl_3$ in 100 Mol. der Fl.	Dampfspannung von $CHCl_3$ Millimeter	Dampfspannung von C_7H_8 Millimeter
0	0	46,8
28,74	64,7	34,4
60,43	160,9	19,5
100	289,2	0.

Benzol und Kohlenstofftetrachlorid.

Moleküle CCl_4 in 100 Mol. der Fl.	Dampfspannung von CCl_4	Dampfspannung von C_6H_6
0	0	145,4
7,21	14,5	135,4
18,68	32,5	125,5
28,00	60,0	105,0
50,19	91,3	75,6
63,88	103,1	54,5
77,89	117,6	31,8
100	169,4	0.

Toluol und Kohlenstofftetrachlorid.

Moleküle CCl_4 in 100 Mol. der Fl.	Dampfspannung von CCl_4	Dampfspannung von C_7H_8
30,69	51,5	37,0
53,85	78,3	22,3
60,00	99,1	19,4
91,87	155,1	4,5.

Nitrobenzol und Kohlenstofftetrachlorid.

Moleküle CCl_4 in 100 Mol. der Fl.	Dampfspannung von CCl_4	Dampfspannung von $C_6H_5NO_2$
0	0	1,16
5,37	18,9	1,3
50,73	113,9	6,2
73,54	141,5	5,6
95,21	167,6	2,3.

Aus den Unterss. von REGNAULT an Gemischen von CS_2 und Ä. und CS_2 und CCl_4, sowie von RAOULT an Gemischen von Ä. mit Terpentin, Anilin, Perchloräthan Benzoës. und von BROWN an Gemischen von CS_2 und CCl_4 folgt, daſs die relativen Verhältnisse der Dampfspannungen von gemischten Fll. sich mit der Temperatur nicht ändern.

Bei den Gemischen von Benzol und Toluol mit Chlor- und Brombenzol läſst sich die Dampfspannung jedes Bestandteiles aus der in Molekularprozenten ausgedrückten Zus. der flüssigen Phase nach der Mischungsregel sehr angenähert berechnen. In den Gemischen des Chloroforms mit Benzol u. Toluol läſst sich die Dampfspannung der letzteren nach der Mischungsregel berechnen; die des Chloroforms ist nur bei Konzentrationen bis zu 20 Molekülprozenten der KW-stoffe proportional dem Gehalt an Chlf. Bei geringeren Chloroformgehalten ist die Spannung des Chloroforms kleiner als die nach der Mischungsregel berechnete. Auch in den Gemischen mit Kohlenstofftetrachlorid ist die Dampfspannung von Benzol und Toluol proportional dem Gehalt in Molekülprozenten; die Dampfspannung des CCl_4 ist bei Konzentrationen bis zu 20% CCl_4 proportional dem Gehalt der flüssigen Phase und verläuft dann unregelmäſsig. Die Mischungen von CCl_4 mit Nitrobenzol verhalten sich analog den von RAOULT untersuchten Mischungen einer sehr flüchtigen mit einer wenig flüchtigen Verb., namentlich von Terpentin, Nitrobenzol, Anilin, Salicylsäuremethyläther u. Benzoësäureäthyläther in Ä.

Daraus, daſs das Verhältnis der Konzentrationen der flüssigen und der festen Phase für Gemische von Benzol, Toluol, Chlor- und Brombenzol bei allen Temperaturen das gleiche ist, folgt, daſs diese Stoffe sich ohne Temperaturänderung in allen Verhältnissen mischen lassen müssen. Es wurde dies für diese Gemische durch kalorimetrische und thermometrische Messungen bestätigt. NERNST hat Lagg., die bei der Verd. keine Wärmetönung aufweisen, als „ideal verdünnte“ bezeichnet. Die vier genannten Fll. zeigen das Verhalten der ideal verdünnten Lagg. bei allen Konzentrationen ihrer Mischungen.

Es wurden auch die Dampfspannungen von Gemischen mit einer Fl., deren Moleküle aus Aggregaten bestehen, untersucht, nämlich von Essigsäure. Für die Berechnung der Dampfspannung der letzteren aus ihrer acidimetrisch festgestellten Menge wurde nach BINEAU das Molekulargewicht im Dampfzustande bei 35° zu 104 und bei 20° zu 110 angenommen:

Benzol und Essigsäure bei 35°.

Prozente Essigs. in der flüssigen Mischung	Spannung von Essigs. Millimeter	Spannung von Bzl. Millimeter
0	0	146,0
6,44	3,5	140,0
15,17	6,4	129,2
37,10	10,5	117,0
43,99	13,2	106,5
49,86	14,0	103,1
53,24	14,9	97,6
54,65	15,3	97,2
56,60	16,4	96,0
73,87	18,4	72,7
80,00	22,3	59,3
100	26,5	0.

Benzol und Essigsäure bei 20°.

Prozente Essigs. in der flüssigen Mischung	Spannung von Essigs. Millimeter	Spannung von Bzl. Millimeter
0	0	75,6
53,24	6,6	48,7
80,00	9,1	33,0
97,28	11,4	6,2
100	11,7	0.

Toluol und Essigsäure bei 35°.

Prozente Essigs. in der fl. Mischung	Spannung von Essigs. Millimeter	Spannung von Toluol Millimeter
0	0	47,2
49,00	15,0	31,8
60,88	17,4	28,5
83,37	22,2	16,7
100	26,5	0.

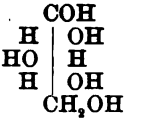
Die Spannungen des Bzls. und Toluols nehmen in diesen Mischungen nicht dem Gehalt in Molekularprozenten proportional zu, wenn man für die Berechnung der Molekularprozente ein festes Molekulargewicht der Essigs. annimmt. Wenn man aber für die einzelnen Verdd. der Essigs. variable Molekulargewichte im flüssigen Zustande annimmt, kann man deren Gröfse auf Grund der weiteren Hypothese berechnen, dafs auch für diese Mischungen des Bzls. und Toluols dasselbe gilt, wie für die oben besprochenen, dafs nämlich die Dampfspannung dieser KW-stoffe ihrem in Molekularprozenten ausgedrückten Gehalt in der flüss. Phase proportional sich ändert. Es ergeben sich dann folgende Molekulargewichte der flüssigen Essigs.

Prozente Essigsäure in der flüssigen Mischung . .	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Molekulargewicht in Bzl. bei 35°	158	164	167	173	182	193	203	213	227	240
Molekulargewicht in Bzl. bei 20°	161	166	172	177	186	198	208	218	231	244
Molekulargewicht in Toluol bei 35°	159	163	168	170	188	196	204	213	228	240.

Durch Extrapolation gelangt man für die reine flüssige Essigs. zu dem Molekulargewicht 240—244, während Ramsay und Shields aus der Oberflächenspannung zwischen 16 und 46° den Wert 217,2 berechnen. Es ist hiermit ein neuer Weg gezeigt, die Molekulargewichte associierter Fll. festzustellen. Die Arbeit wurde im Laboratorium von Le Chatelier ausgeführt. (J. Amer. Chem. Soc. 17. 690—718. Sept. Chicago.) Bodländer.

Edgar Philip Perman, *Geschwindigkeit des Entweichens gewisser Gase aus Lösungen wechselnder Konzentration. Zusatz.* (Vgl. S. 3. 556.) Statt die Mengen des in jeder Minute aus der Lsg. von NH_3 durch einen Luftstrom entführten Ammoniaks graphisch aus den Konzentrationen der Lsg. nach Verlauf bestimmter Zeiten zu bestimmen, kann dieser Wert auch arithmetisch berechnet werden. Die berechneten Werte stimmen ziemlich gut mit den auf graphischem Wege gefundenen überein. (J. Chem. Soc. London 67. 983—84. September.) Bodländer.

C. A. Lobry de Bruyn, *Über eine bequeme Darstellungsweise der stereochemischen Formeln der Kohlehydrate.* Vf. sucht die komplizierten Isomerien der Kohlehydrate dadurch einfach zu versinnbildlichen und geometrisch zur Anschauung zu bringen, daſs er die räumliche Anordnung durch eine einfache Kombination von Linien ausdrückt. Die l-Gulose hat z. B. — mit Fortlassung der mittleren asymmetr. Kohlenstoffatome — die nebenst. Formel; denkt man sich die Hydroxylgruppen durch Linien vereinigt, so erhält man die Figur . Das Spiegelbild, welches der noch unbekannten d-Xylose angehört, ist dann . Bei der Synthese nach der Cyanwasserstoffmethode geht l-Xylose über in , d. h. in l-Gulose und in , d. h. in l-Idose etc. Betrachtet man die vier Formeln der d- u. l-Glucose und der d- und l-Gulose, nämlich , so sieht man, daſs beim Drehen der Figuren um 180° in der Ebene des Papiers die der d- (bezw. l-) Glucose übergeht in diejenige der d- (bezw. l-) Gulose, was dem Faktum Ausdruck giebt, daſs diese zwei Paar Hexosen nur je einem Alkohol und einer zweibasischen S. entsprechen etc. (Chem.-Ztg. **19**. 1682. 18/9.) MEYER.



Skubich, *Über Dichteänderungen der Flüssigkeiten* (Forts. von S. 276). Vf. erörtert die mutmaſslichen Bedingungen, unter denen sich auf Grund neuerer physikalischer Forschungen die Lösungsvorgänge vollziehen, und bespricht eingehend die Faktoren, welche das Volum einer Lsg. beeinflussen. Auf Grund dieser theoretischen Erklärungen werden die Volumänderungen des W., der offizinellen Lagg. von Salzen, SS. und anderen offizinellen Fll. etc. von verschiedenen Konzentrationen, unter Berücksichtigung verschiedener Temperatur- u. Druckverhältnisse, besprochen. Schlieſslich empfiehlt Vf., namentlich im Hinblick auf die Titrieranalyse, den pharmazeutischen Instituten ein genaues Studium der hierbei auftretenden Erscheinungen. (Apoth.-Ztg. **10**. 505—7. 578—81. Berlin.) V. SODEN.

Organische Chemie.

J. Wallace Walker, *Die Äther der optisch aktiven Milch-, Chlorpropion- und Brompropionsäuren.* Da sich gezeigt hat, daſs die bloſse Berücksichtigung der Massen der am asymmetrischen Kohlenstoffatom haftenden Atome und Atomgruppen keine sicheren Schlüsse auf die Drehung der aktiven Verbb. zu ziehen gestattet, beabsichtigt der Vf., zu prüfen, ob man den einzelnen Radikalen ein konstantes Rotationsäquivalent beilegen dürfe. Es wurden zu diesem Zwecke zunächst möglichst reine aktive Äther einander nahe stehender SS. untersucht. Die aktiven Milchsäureäther wurden durch Behandlung der Milchsäuresalze mit Jodalkylen dargestellt. Zur Darst. der Chlorpropionsäureäther erwies sich die Erwärmung der aktiven sirupösen Milchs. mit Phosphorpentachlorid am besten; nach der Abkühlung wurde A. zugesetzt, die Mischung 24 Stunden stehen gelassen und dann in Wasser gegossen. Die Brompropionsäureäther, die auf analogem Wege dargestellt waren, enthielten inaktive Substanz vermutlich wegen der Einw. von HBr und Phosphoroxybromid auf das wenig beständige Brompropionat in der Wärme. Es wurden daher die Äther durch Behandlung der Linksmilchsäureäther mit Phosphorpentabromid dargestellt. Die Drehungen der Derivate der Rechtsmilchs. sind die folgenden:

	$[\alpha]_D$	$\frac{M[\alpha]_D}{100}$	Differenz für CH_2	Asymmetrieprodukt $P \times 10^6$
Methyllaktat	—11,10°	—11,54°		79
Äthyllaktat	—14,52°	—17,13°	5,59	74
Propyllaktat	—17,06°	—22,52°	5,39	65
Methylchlorpropionat . .	+26,83°	+32,87°		326
Äthylchlorpropionat . .	+19,88°	+27,14°	5,73	416
Propylchlorpropionat . .	+11,00°	+16,56°	10,58	447
Methylbrompropionat . .	+42,65°	+71,33°		—
Äthylbrompropionat . .	+31,45°	+57,02°	14,31	—
Propylbrompropionat . .	+21,98°	+42,86°	14,16	—

Es treten zahlreiche Widersprüche gegen die Forderungen der Regel von GUYE hervor. Es scheint, das ein spezifischer Einfluſs gewisser Substituenten zu erkennen ist, der mit der M. nichts zu thun hat; bestimmte Schlüsse hierüber sollen aber erst gezogen werden, wenn mehr Material vorliegen wird. (J. Chem. Soc. London. **67**. 914 bis 925. Sept. Univ. of St. Andrews.) BODLÄNDER.

Thomas Purdie und **Herbert William Bolam**, *Optisch-aktive Methoxyl- und Propoxylbernsteinsäuren.* Die durch Anlagerung von Alkoholen an Maleïnsäure und Fumars. dargestellten Alkyloxybernsteinss. lassen sich, wie schon früher (**93**. I. 383. 514) berichtet wurde, in optisch-aktive Komponenten zerlegen. Bei der Methoxybernsteins. kann die Zerlegung durch Krystallisation der Strychnin- oder der Cinchoninsalze erfolgen. Am besten eignen sich die Strychninsalze, indem man entweder die Linkss. in Form ihrer wl., gut krystallisierenden normalen Salze oder in Form ihres sauren Salzes abscheidet und die Rechtss. aus dem Filtrat von sauren linkssauren Salzen als normales Salz krystallisieren läſst. Es beträgt für die freien SS. $[\alpha]_D$ in W. 32,59—32,79, in Aceton 57,10—60,09, in Essigäther 63,48—64,64°. — *Propoxybernsteinsäure* wird durch die Einw. von Natriumpropylat auf ein Gemisch des sauren Maleïnsäurepropyläthers mit Propylalkohol oder in ähnlicher Weise aus Fumars. dargestellt. Zur Trennung der inaktiven S. in die aktiven Komponenten benutzt man die Krystallisation der Strychninsalze, von denen sowohl das normale Salz der Linkss., das sich in Nadeln oder Tafeln ausscheidet, als das saure Salz der Linkss. weniger l. sind als die Salze der Rechtssäure. Letztere wird in Form ihres neutralen Strychninsalzes nach Entfernung der Linkss. gewonnen. Die Linkss. hat F. 67°, die Rechtss. 63—66°, die inaktive S. 73—75°. Die aktiven SS. haben in W. $[\alpha]_D$ 36,04—36,40°, in Aceton 63,29—64,39°. Das saure Kaliumsalz der Rechtss. hat $[\alpha]_D$ +32,30°, das normale Stalz +17,26—18,69°. Das neutrale Bariumsalz der Linkss. hat $[\alpha]_D$ —10,00 bis —10,45°. Die Drehung der Salze ist gleich gerichtet wie die der SS. Die Verd. beeinfluſst die Drehung der wss. Lsg. sehr wenig, während die Drehung in Acetonlsgg. mit der Verd. zunimmt. (J. Chem. Soc. London **67**. 944—56. September. St. Andrews.) BODLÄNDER.

Thomas Purdie und **Sidney Williamson**, *Ester der aktiven Methoxy- und Äthoxybernsteinsäuren.* Es gelang nicht, die Ester durch Ersatz des Hydroxylwasserstoffs der aktiven Äpfelsäureäther zu bereiten. Dieselben wurden daher aus den Alkyloxybernsteinss. dargestellt. Die Trennung der inaktiven Methoxybernsteins. erfolgte nach der von PURDIE u. BOLAM (vorst. Ref.) angegebenen Methode. Auch die Äthoxybernsteinss. lieſsen sich mit Hilfe der Strychninsalze trennen. Es scheidet sich zuerst das normale Rechtssalz aus einer Lsg., die 2 Mol. S. auf 3 Mol. Strychnin enthält, aus, und nach Neutralisation der Mutterlauge mit Strychnin das normale Linkssalz. Die Drehung der Strychninsalze der Methoxy- und Äthoxybernsteins. in verd. Lsgg. ist ziemlich genau gleich der Summe der Drehungen der Strychnin-

ionen und der Säureionen. Die aktiven sauren Ammonsalze der Äthoxybernstein… krystallisieren rhombisch (a : b : c = 0,7877 : 1 : 1,3764). Die Drehung beträgt 27,… bis 28,71° u. steigt allmählich mit der Verdünnung. Die Drehung der freien S. in wss. Lsg. beträgt 34,41—34,72, in Chlf. 39,40—47,75, in Äthylalkohol 60,57, in Essig… äther 69,94—70,52, in Aceton 63,39—66,48. Die Äther der Methoxy- und Äthoxy… bernsteinss. wurden durch die Einw. von Alkyljodid auf die Silbersalze der SS. dar… gestellt. Die Drehungen der dargestellten Verbb. sind die folgenden:

Methoxybernsteinsäureester:	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D \frac{M}{100}$	Asymmetrie-produkt: P. 10^6
Methyl	52,51	92,42	106
Äthyl	50,11	102,22	122
Propyl	45,21	104,89	125
Butyl	41,63	108,24	121
Äthoxybernsteinsäureester:			
Methyl	60,98	115,86	32
Äthyl	55,48	120,95	59
Propyl	51,25	126,08	76
Butyl	46,43	127,22	85
Isopropyl	50,67	124,65	—
Isobutyl	53,00	145,22	—

Die Isobutyl- und Isopropyläther waren nicht völlig rein. Es ergiebt sich auch aus diesen Unterss., daſs bei bloſser Berücksichtigung der M. der am unsymmetrischen Kohlenstoffatom haftenden Atome oder Gruppen die Drehungswerte sich nicht richtig berechnen lassen. Es muſs untersucht werden, welchen Einfluſs die einzelnen Gruppen, abgesehen von ihrer Masse, ausüben. Da ergiebt sich, daſs die Gruppe OCH_3 trotz geringeren Gewichtes die Drehung stärker beeinfluſst, als die Gruppe COOH. Da meist ein Ersatz des Hydroxylwasserstoffs durch die Methylgruppe die Drehung stärker beeinfluſst, als ein Ersatz der Methylgruppe durch die Äthylgruppe, so ist es befremdend, daſs die Drehung der normalen Salze in wss. Lsg. die folgende ist:

Rechtsäpfels.	Methoxy-	Äthoxy-	Propoxybernsteins.
+14	+14,8	+22,4	+27,1.

Es ist aber möglich, daſs die Methoxybernsteinss. nicht von der Rechts-, sondern von der Linksäpfels. sich ableiten. Ein direkter Übergang der Äpfelss. in die Alkyloxybernsteinss. konnte bisher nicht bewerkstelligt werden. Die Gruppen OCH_3, OC_2H_5, OC_3H_7 haben gröſsere Asymmetriekoeffizienten, als die Carboxylgruppe, die kleinere, als die Gruppe $CH_2.COOH$. (J. Chem. Soc. London **67**. 957—82. Sept. St. Andrews.) BODLÄNDER.

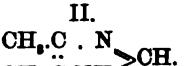
H. Künne, *Zur Kenntnis der Amidoketone der Fettreihe.* Durch allmähliches Eintragen von Isonitrosoäthylmethylketon, $CH_3.CO.C(CH_3):NOH$, in eine Lsg. von Zinnchlorür in rauchender HCl unter Kühlung, 15 Min. langes Erwärmen mit Zinn auf dem Wasserbade, Verdünnen, Entzinnen und Eindampfen im Vakuum wurde ein brauner, dicker Sirup erhalten, aus dem das *Amidoäthylmethylketonchlorhydrat* $CH_3.CO.CH(CH_3)NH_2.HCl$, als feine weiſse Nadeln isoliert wurde (F. 111°), die sich bei 80° gelb, bei 90° bräunlich färben, sehr zerflieſslich, ll. in A., unl. in Ä. Das Chloroplatinat bildet rotbraune, rhombische Tafeln, F. 191—192°.

Phenylhydrazin lieferte mit der wss. Lsg. des salzsauren Amidoacetons das *Methylphenylglyoxalosazon*, $CH_3.C.(N_2H.C_6H_5).CH(N_2H.C_6H_5)$. Das Amidoäthylmethylketon lieferte unter gleichen Bedingungen *Dimethylphenylglyoxalosazon*, $CH_3.C(N_2H.C_6H_5).C$…

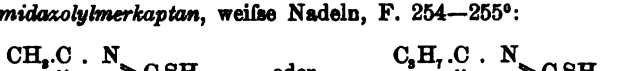
$(N_2H.C_6H_5).CH_3$, das mit dem von v. PECHMANN (**88**. 94) dargestellten Diacetylosazon identisch war (F. 240°, bezw. 242°). — Mit Rhodankalium gab das salzsaure Amidoäthylmethylketon *Dimethylimidazolylmerkaptan* (I.) als gelbrote Nadeln, die sich bei 270° schwärzten. *Dimethylimidazolon* (II.) wurde erhalten durch Erwärmen einer Lsg. äquimolekularer Mengen von salzsaurem Amidoäthylmethylketon u. Kaliumcyanat. Weiße Krystallblättchen, die fast unl. sind, sich bei 210° bräunen und bei 280° schwach sublimieren. Endlich wurde das Amidoketon in Tetramethylpyrazin übergeführt.

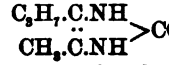
I.

II.



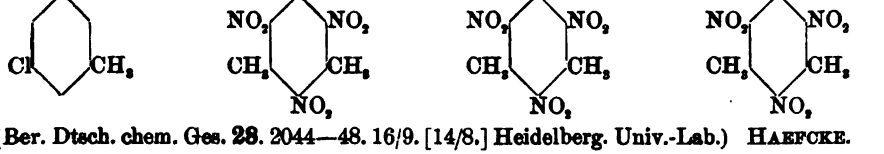
Amidobutylmethylketonchlorhydrat, $CH_3.CO.CH(C_3H_7).NH_2.HCl$, wird seinem Homologen entsprechend dargestellt; feine, weiße Nadeln; F. 169—170°. Vf. stellte das Chloroplatinat (orangegelbe, quadratische Tafeln; F. 163°) u. das Natriumpikrat (gelbe Nadeln vom F. 118—119°) dar. Mit Rhodankalium giebt das Amidoketon *Propylmethylimidazolylmerkaptan*, weiße Nadeln, F. 254—255°:



Mit Benzolsulfochlorid wurde *Benzolsulfamidobutylmethylketon*, $C_6H_5.SO_2.NH.CH(C_3H_7)CO.CH_3$, erhalten (weißes Krystallpulver, F. 97,8°). Mit Kaliumcyanat wurde *Propylmethylimidazolon*,  , weiße Krystallblättchen vom F. 263° erhalten. — Endlich wurde das Amidobutylmethylketon in das Dimethyldipropylpyrazin übergeführt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2036—44. 16/9. [30/7.] Berlin. I. Univ.-Lab.) HAEFCKE.

A. Klages und **E. Knoevenagel**, *Über Dihydro-s-chlorxylol*. Verd. Salpeters. wirkt auf das Dihydro-s-chlorxylol in der Kälte kaum ein. 30% Salpeters. lieferten beim Kochen Chlorpikrin, farblose Krystalle, *Nitrochlor-m-xylol*, einen Polynitrokörper u. s-Chlortoluylsäure (I.). Beim Oxydieren mit einem Gemenge von rauchender Salpeters. und Schwefels. erhält man glatt *s-Trinitrochlorxylol* (II.). Dasselbe krystallisiert aus A. in glänzenden, weißen, geruchlosen Nadeln, F. 218°. Mit alkoh. NH_3 bei 130° im Rohr liefert es *s-Trinitroxylidin* (III.), gelbbraune Nadeln, F. 206°. — Mit Anilin unter Rückfluß oder besser im Rohr bei 150° entsteht *Phenylamido-s-trinitroxylol* (IV.), lange, glänzende, gelbe Nadeln, F. 175°.

I. II. III. IV.



(Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2044—48. 16/9. [14/8.] Heidelberg. Univ.-Lab.) HAEFCKE.

P. Jannasch und **J. H. Wigner**, *Über das Monoäthyltrimethylbenzol*. Vff. erhielten aus 25 g Brommesitylen, 32 g Jodäthyl, 14 g Na und 25 ccm Xylol durch rasches Erhitzen auf 180° (im Paraffinbade) im Kolben am aufrechten Kühler in 2—3 Stdn. 4 g des auf W. schwimmenden, schwach aromatisch riechenden, flüssigen Kohlenwasserstoffes (K. 212—214°). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2027—28. 16/9. [August.] Heidelberg. Univ.-Lab.) HAEFCKE.

... neue Derivate des m-Oxybenzaldehyds. Durch Behandeln ... essigsaurem Natrium u. m-Oxybenzaldehyd mit der fünf... anhydrid in der Siedehitze erhielt Vf. eine *m-Oxystilben-*$C_6H_4(OH).CH : C.COOH$ $\dot{C}_6H_5$. Rein bildet dieselbe weifse, seiden... F. 142°; unl. in k. W., ll. in h. W., sll. in A., Ä. u. Eg. Das ... $H_{11}O_3Ag$, bildet konzentrisch gruppierte, wenig lichtbeständige Nadeln. ... $(C_{15}H_{11}O_3)_2Ca + 2H_2O$, bildet glänzende, spitze, in W. all. Nadeln. ... salz stellt Prismen mit 3 Mol. Krystallwasser dar. Das Zinksalz bildet ... leicht zerfliefsliche Nadeln. Durch Sättigung der alkoh. Lsg. der S. mit ... HCl erhielt Vf. den Äthylester $C_{15}H_{11}O_2.OC_2H_5$ als prachtvolle, feder... Krystalle, F. 183°. Die Kondensation mit propionsaurem Na lieferte eine ... $C_6H_4(OH).CH : C.COOH$ $\dot{C}H_3$, als aus heifsem W. krystallisierende, glasglänzende ... F. 130°. In analoger Weise wie der m-Oxybenzaldehyd liefs sich der ... m-oxybenzaldehyd mit SS. kondensieren. Kondensation mit Essigs. lieferte ... weifse, verfilzte Nadeln (F. 122°) einer *Äthyl-m-cumarsäure*, $C_6H_4(OC_2H_5).CH : CH.COOH$. Die Kondensation mit Propions. ergab weifse, spiefsige Krystalle (F. 80°) einer *Äthyl-m-oxyphenylcrotonsäure*, $C_6H_4(OC_2H_5).CH : C.COOH$ $\dot{C}H_3$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 1997—2002. 16/9. [7/8.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) HAEFCKE.

C. Hell, *Beiträge zur Kenntnis des Anethols.* II. Mitteilung: **C. Hell** und **O. von Günthert**, *Über die Einwirkung des Broms auf Anethol.* (Erste Mitteilung s.: **95**. I. 1021). Da bei der in der ersten Mitteilung berichteten Darst. des gebromten Ketons manchmal leichter l. Verbb. mit niedrigerem Br-Gehalt entstanden, wurden die früheren Unterss. auf bromreichere und bromärmere Derivate des Anethols ausgedehnt. Das Monobromanetholdibromid wurde nach GÄRTNER (**95**. I. 1021) dargestellt. — *Einwirkung von kochendem Äthylalkohol auf Monobromanetholdibromid.* Bei dieser Rk. findet Abspaltung von 1 Mol. HBr statt, es bilden sich lange, prismatische Krystalle, $C_{10}H_{10}Br_2O$ (aus Ä.), F. 62°, ll. in Ä., A., Chlf., Bzl., wl. in PAe. — *Einwirkung von Wasser auf das Bromid.* Beim Kochen des Monobromanetholdibromids mit W. am Rückflufskühler entsteht eine braune M., welche nicht kryst. erhalten wurde. Analysen deuteten auf die Rk.:

$$C_{10}H_{11}Br_3O + H_2O = C_{10}H_{11}Br_2O(OH) + HBr.$$

Bei Oxydation des Prod. mit Chroms. und Eg. entsteht wenig Bromanissäure. Unters. des Hauptprod. der Oxydation steht noch aus. — *Einwirkung von Anilin auf Monobromanetholdibromid und auf das daraus durch Oxydation entstehende Keton.* Beim Auflösen des Ketons in Anilin findet lebhafte Rk. statt. Es läfst sich ein gelbes Pulver isolieren, $C_{16}H_{16}BrON$, F. 75°, ll. in A., Ä., Bzl., welches bei Einw. von Chroms. in eine schwarze Verb. übergeht. Diese Rk. findet nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{11}Br_2O + 3C_6H_5NH_2 = C_{16}H_{16}BrON + 2C_6H_5NH_2.HBr$$

statt. Bei der Rk. des gebromten Ketons (vgl. I. Mittlg.) mit Anilin entstand durch Eintritt des Anilinrestes an Stelle des Br-Atoms in der Seitenkette eine in Nadeln kryst. Verb. $C_{16}H_{16}O_2BrN$, F. 119°, ll. in Ä., A., Bzl., Chlf., in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe l., bei Zusatz von W. unverändert ausgefällt. — *Analoge Untersuchungen mit Anetholdibromid.* Bei Einwirkung von 1 Mol. Br auf 1 Mol. Anethol (sehr gute Kühlung!) entsteht hauptsächlich das von LADENBURG dargestellte Anetholdibromid. $C_{10}H_{12}Br_2O$, F. 67°, daneben aber immer Monobromanetholdibromid. Das Anethol-

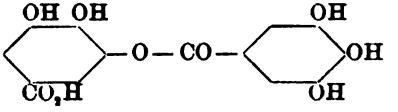
dibromid verhält sich dem Monobromanetholdibromid analog. — *Einwirkung von Äthylalkohol auf das Anetholdibromid.* Es entstand eine harzige M., wahrscheinlich durch Eintritt von OC_2H_5 an Stelle von Br. Die Verb. konnte noch nicht rein erhalten werden. — *Oxydation des Anetholdibromids mit Chromsäure.* Der Verlauf ist der Oxydation des Monobromanetholdibromids analog, es bildet sich ein *Keton*, $C_{10}H_{11}BrO_2$, grofse, flächenreiche Krystalle, F. 65—67°, eigentümlich beifsender Geruch. — *Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf das Keton.* Auch diese Rk. ist ganz gleich der Rk. mit dem Keton $C_{10}H_{10}Br_2O_2$, es entsteht ein gelbes Krystallpulver, F. 176°, in A. mit goldgelber Farbe l. — *Einwirkung von Anilin auf das Keton.* Reaktionsprod. war harzig. — *Oxydation des Ketons mit Kaliumpermanganat.* Reaktionsprod. Anissäure, das Anetholdibromid hat daher die Zus. $C_6H_4(OCH_3)CHBr.CHBr.CH_3$, das daraus durch Oxydation entstehende Keton $C_6H_4(OCH_3)—CHBr.COCH_3$, resp. $C_6H_4(OCH_3)CO.CHBr.CH_3$.

Höhere Bromsubstitutionsprodukte des Anetholdibromids. Durch Erhitzen des Monobromanetholdibromids mit 1 Mol. Br auf 100° (Rohr) entstehen zwei Tetrabromide, $C_{10}H_{10}Br_4O$, F. 113—114° und F. 89°, welche durch ihre verschiedene Löslichkeit in PAe. getrennt werden können, in welchem das niedriger schmelzende Bromid leichter l. ist. Durch Oxydation mit CrO_3 entstehen aus beiden Bromiden dieselben Prodd. — *Reduktion des Dibromanetholdibromids mit Zinkstaub* wurde in äth. Lsg. vorgenommen, das Reaktionsprod. Dibromanethol, $C_6H_2.OCH_3.Br_2.CH:CH.CH_3$, aus PAe. in Prismen, F. 76°, erhalten, welches bei Einw. von Br ohne Entw. von HBr in das Dibromanetholdibromid, F. 113°, wieder übergeht. — *Einwirkung von Anilin auf das Dibromanetholdibromid.* Reaktionsprod. ein gelbes Pulver, F. 82°, wahrscheinlich von der Formel $C_6H_2Br_2(OCH_3).CH.CH.CH_3$ (N.C_6H_5). — *Oxydation des Dibromanetholdibromids mit Chromsäure.* Das bei dieser Reaktion entstehende Keton, $C_{10}H_9Br_3O_2$, gelbes Pulver, F. 135°, hat zwei Atome Br im Kern. Dem rohen Oxydationsprod. kann durch Sodalsg. eine gebromte S., F. über 210°, wahrscheinlich Dibromaniss. entzogen werden. Aufserdem bildet sich eine zweite S., F. 85°, ll. in NH_3 und W. — *Einwirkung von Ammoniak auf das Keton $C_{10}H_9Br_3O$.* Rk. tritt erst beim Erhitzen auf 180° (Rohr) ein, dem Reaktionsprod. kommt wahrscheinlich die Formel $C_6H_2Br_2.OCH_3.CH—C.CH_3$ (N) oder $C_6H_2Br_2(OCH_3)—C—CH.CH_3$ (N) zu, swl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, einen beim Erhitzen verpuffenden Körper mit HNO_3 bildend, in konz. H_2SO_4 l. — *Einwirkung von Anilin auf das Keton.* Es entsteht eine bromfreie Verb. $C_{28}H_{27}O_2N_3$ oder $C_{50}H_{47}O_4N_5$, bronzefarbene Blättchen, in konz. H_2SO_4 mit karmoisinroter Farbe löslich, von konz. HCl nicht angegriffen. Während bei der Einw. von Anilin auf das Dibromanetholdibromid zwei Br-Atome intakt bleiben, werden bei derselben Rk. mit dem Keton sämtliche Br-Atome eliminiert. — *Oxydation des Ketons mit Kaliumpermanganat.* Einw. ist schwerer, als auf die bromärmeren Prodd. Neben Dibromaniss. wurde auch hier das bei der Oxydation des Dibromanetholdibromids entstehende Prod., F. 85°, wahrscheinlich eine Dibromketons., $C_{10}H_8O_4Br_2$, isoliert. (J. pr. Chem. **52**. 193—210. 1/10. Stuttgart. Lab. f. allgem. Chemie d. Techn. Hochsch.) HESSE.

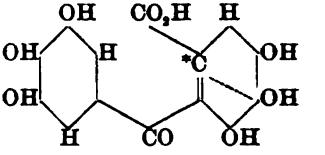
Hugo Schiff, *Optisches Verhalten der Gerbsäure.* Durch eine gelegentliche Bemerkung von GÜNTHER veranlafst, hat Vf. konstatiert, dafs zwar Lsgg. von Galluss. inaktiv sind, dafs aber die natürliche Gallusgerbsäure nicht inaktiv, sondern rechtsdrehend ist. Die vom Vf. vor längerer Zeit für die Digalluss. aufgestellte Konstitutionsformel I. enthält kein asymmetrisches C-Atom; es wird deshalb für die Di-

gallussäure Formel II. (mit Zugrundelegung des CLAUS'schen Benzolschemas) in Betracht gezogen, welche jedoch nach verschiedenen Richtungen hin noch der experimentellen Prüfung bedarf. Die hier vorausgesetzte Ketobindung erklärt zwar die

I.



II.



Beziehungen der Gerbsäure zum Rufigallol, bleibt aber im Hinblick auf die so leicht sich vollziehende Hydrolyse der Gerbsäure befremdlich; ferner sind bisher nur Pentacetylderivate der Gerbsäure bekannt, während die Formel II. eine Hexacetylverb. möglich erscheinen läfst. Aufserdem wäre zu berücksichtigen, dafs die Gerbsäuren aufser Rechtsgerbsäure noch wechselnde Mengen von racemischen Modifikationen enthalten könnten und dafs vielleicht die aus Gallussäure durch Arsens. erhaltene inaktive Gerbs. eine solche spaltbare Modifikation darstellt. (Chem.-Ztg. **19**. 1680—81. 18/9. Florenz. Univ.-Lab.) MEYER.

A. Hantzsch und **D. Gerilowski**, *Über die Diazosulfanilsäure und ihre stereoisomeren Salzreihen.* Die Diazosulfanils. stellt entgegen der bisher üblichen Diazoformel $C_6H_4<^{N:N}_{SO_3}>O$ ein „inneres Diazoniumsulfonat" dar. Auch Ortho- u. Metadiazosulfonss. und die freie Diazoanthranils. zeigen vollständig die Eigenschaften der dem Taurin oder Glykokoll analogen „inneren Salze". *Syndiazobenzolsulfonsaures Natrium*, $^{SO_3Na.C_6H_4.N}_{NaO.\ddot{N}} + 4H_2O$, bildet blendend weifse, seideglänzende Nadeln, äufserst hygroskopisch, sich an der Luft rasch rötlich färbend, trocken haltbar; reagiert stark alk. und kuppelt mit alk. β-Naphtol aufserordentlich intensiv, was das Antisalz nicht thut. Die Isomerisation des Synsalzes zum Antisalz erfolgt glatt in wss. Lsg., und zwar je verdünnter dieselbe, desto rascher; gehemmt wird dieselbe proportional dem Zusatz von Alkali. *Syndiazobenzolsulfonsaures Kalium* bildet büschelförmig angeordnete Nadeln, isomerisiert sich rascher als das Natriumsalz. Vff. fanden ferner, dafs das normale Salz sich auch in wss. Lsg. im wesentlichen genau so ionisiert, wie das Isosalz; das normale Salz mufs also ebenfalls eine Diazoverb. sein, und beide Salzreihen können nur stereoisomer verschieden sein. Des weiteren gelang es Verfassern, die Isomerisation der Diazoniumgruppe in die Syndiazogruppe: $^{N.OH}_{\ddot{N}} \longrightarrow {}^{.N}_{HO.\ddot{N}}$ u. die Umkehrung dieses Vorganges nachzuweisen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2002—12. 16/9. [12/8.].) HAEFCKE.

E. Knoevenagel, *Zur Darstellung trockener Diazosalze.* Vf. teilt die Darstellungsweisen einer grofsen Anzahl fester Diazosalze mit, bei denen die Diazotierung mit Hilfe von käuflichem Amylnitrit in alkoh. Lsg. bewirkt wird. Dieselben erstrecken sich auf Diazobenzolsulfat, p-Diazotoluolsulfat, o-Diazotoluolsulfat, p-Diazoanisolsulfat, p-Diazophenetolsulfat, β-Diazonaphtalinsulfat, α-Diazonaphtalinsulfat, Diazobenzolchlorid, p-Diazotoluolchlorid, o-Diazotoluolchlorid, p-Diazoanisolchlorid, p-Diazophenetolchlorid, β-Diazonaphtalinchlorid, α-Diazonaphtalinchlorid, p-Diazotoluolnitrat, o-Diazotoluolnitrat, p-Diazoanisolnitrat, β-Diazonaphtalinnitrat, α-Diazonaphtalinnitrat, Diazobenzoloxalat, p-Diazotoluoloxalat, p-Diazoanisoloxalat, p-Diazophenetoloxalat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2048—60. 16/9. [14/8.] Heidelberg. Univ.-Lab.) HAEFCKE.

Charles Mills, *Einige neue Azoverbindungen.* Nitrosobenzol wurde nach der von BAMBERGER und von WOHL angegebenen Methode dargestellt, und dessen Einw. auf Körper, die eine Amidogruppe enthalten, wurde untersucht. Es ergab sich, daſs die Amide von schwach basischem Charakter weit besser mit Nitrobenzol reagieren, als die stark basischen Verbb. Alle auf diesem Wege dargestellten Azoverbb. krystallisieren gut und sind gefärbt. Letzteres gilt auch von dem *m-Amidoazobenzol*, welches nach der Theorie von ARMSTRONG ungefärbt sein müſste, da es keine chinonoide Struktur besitzt. m-Amidoazobenzol konnte nicht direkt durch die Einw. von Nitrosobenzol auf m-Phenylendiamin gewonnen werden. Bei der Behandlung der Lsg. von m-Acetylamidoazobenzol in Eg. und A. mit Nitrosobenzol in der Kälte entstand *m-Acetylamidoazobenzol*, goldgelbe Krystalle vom F. 130—131°; durch Reduktion der Verb. mit Eisen und Essigs. entsteht m-Amidoacetanilid. Durch Verseifung seiner Acetylverb. mit Kalilauge wurde *m-Amidoazobenzol* gewonnen; dasselbe krystallisiert in seidenartigen, orangefarbenen Nadeln vom F. 56—57°. Aus Anilin und Nitrosobenzol entsteht Azobenzol, F. 68°, und das gleiche Prod. bildet sich aus Phenylhydrazin u. Nitrobenzol. Auf p-Amidoazobenzol reagiert Nitrosobenzol unter Bildung von *Di-p-diphenyldisazophenylen*, $C_6H_5.N_2.C_6H_4.N_2C_6H_5$, rote Blättchen vom F. 168 bis 169°. Die Substanz ist sehr beständig u. widersteht der Erwärmung mit 50%ig. Schwefels., ohne in ein Sulfat überzugehen. Durch Reduktion mit Eisenfeile und Essigs. wird die Verb. in p-Phenylendiamin verwandelt. Aus Nitrosobenzol und p-Toluidin entsteht *p-Benzolazotoluol*, goldgelbe Blättchen vom F. 71—72°, das durch Erwärmung mit rauchender Schwefels. leicht in *p-Benzolazotoluolsulfonsäure* übergeht, deren Sulfochlorid hellrote Prismen vom F. 130—132° bildet. Durch Reduktion des Natriumsalzes der Sulfons. mit Eisenfeile u. Essigs. wird p-Sulfanils. gebildet. Aus Nitrosobenzol und p-Amido-o-acettoluid entsteht *p-Benzolazo-o-acettoluid*, $C_6H_3.CH_3.NH(C_2H_3O).N:N.C_6H_5(CH_3:NH(C_2H_3O):(N:N) = 1:2:4)$. Die Verb. krystallisiert in hellgelben Nadeln vom F. 199° und wird durch Erhitzen mit Ätznatron zu *m-Amido-p-benzolazotoluol* reduziert, einem gelben, bei 105—107° schmelzenden Körper. *Benzol-o-azo-o-acettoluid*, $C_6H_4.NH(C_2H_3O).CH_3.N:N.C_6H_3.[NH(C_2H_3O):CH_3:(N:N) = 1:2:3]$, wird aus Nitrosobenzol und o-Amido-o-acettoluid bereitet, bildet dunkelrote, bei 194° schm. Nadeln, wird durch Reduktion in m-Amidobenzol-o-azotoluol, F. 63 bis 64°, verwandelt und wird durch Zinkstaub und Essigs. zu Anilin und o-Amido-o-acettoluid reduziert. (J. Chem. Soc. London **67**. 925—33. Sept.) BODLÄNDER.

Th. Curtius *Hydrazide und Azide organischer Säuren.* (VII. Abhandlung.) — **Th. Curtius**, 31. *Über Benzazid und einige Säureazide der Fettreihe* (vergl. **94**. II. 842). Benzazid wird am besten aus Aceton umkrystallisiert, Tafeln, F. 32°. — *Benzazid und Wasser.* Beim Kochen mit W. findet Zerfall statt nach der Gleichung:

$$2C_6H_5CON_3 + H_2O = CO_2 + 2N_2 + (C_6H_5NH)_2CO \text{ (Carbanilid)}.$$

Beim Kochen von Carbanilid mit SS. tritt leicht Spaltung ein, Essigs. bildet Acetanilid, bei Einwirkung von konz. HNO_3 entsteht *Di-m-nitrocarbanilid*, $CO(NH.C_6H_4.NO_2)_2$, gelbe Nadeln, F. 247—250°, unl. in W. — *Benzazid und Alkohol.* Rk. geht nach der Gleichung:

$$C_6H_5CONH_3 + C_2H_5OH = N_2 + C_6H_5NHCO_2C_2H_5 \text{ (Phenylurethan)}$$

vor sich. — *Benzazid und Brom.* In Chloroformlsg. entsteht Dibromcarbanil u. N. — *Benzazid und Anilin.* Bei dieser Rk. bilden sich Benzanilid u. Stickstoffwasserstoffanilin, mit überschüssigem Anilin entsteht Carbanilid.

Versuche, welche angestellt wurden, um Benzazid zu reduzieren. Die erhoffte Darst. von Benzoyltriimid gelang nicht. Mit Natriumamalgam in alkoh. Lsg. entstand Benzoëester, mit alkoh. Schwefelammonium Benzamid, desgleichen mit Zinkstaub und Eg., mit Zinkstaub u. konz. NaOH bildete sich hauptsächlich Stick-

stoffnatrium und Natriumbenzoat, daneben Spuren von Benzamid, Diphenylharnstoff und Dibenzoylhydrazin. Mit sehr verd. NaOH entstand nach der Gleichung:

im wesentlichen *Dibenzoylhydrazin*, F. 233°. — Versuche, welche angestellt wurden, um Diazobenzolimid, $C_6H_5.N_2$, zu reduzieren. Bei Einw. von 4%ig. Natriumamalgam auf eine alkoh. Lsg. von Diazobenzolimid entstand ein rotes, erstarrendes Öl, Azobenzol; säuert man gleich nach Beendigung der Reduktion mit H_2SO_4 an, so fallen gelbe Flocken, Hydrazobenzol, F. 131°, aus. Ausbeute gering.

Über einige Säureazide der Fettreihe. Dieselben sind schwieriger darzustellen, als die der aromatischen Reihe, auch viel explosiver. — *Succinazid*, $\begin{matrix}CH_2.CON_3\\ CH_2.CON_3\end{matrix}$. In die konz. wss. Lsg. des salzsauren Succinylhydrazids (vgl. **95**. I. 643), welches mit Ä. überschichtet ist, wird Natriumnitrit eingetragen, das sich ausscheidende Öl wird durch Umschütteln in den Ä. gebracht u. die äth. Lsg. im Vakuum verdunstet. Succinazid bleibt in langen Prismen, ll. in A., wl. in Ä., unl. in W., F. 30°, zurück. Beim Kochen mit Wasser bildet sich Äthylenharnstoff (?), mit Alkohol Äthylenurethan. F. 110°. — *Oxazid*, $\begin{matrix}CON_3\\ CON_3\end{matrix}$, wurde in gleicher Weise darzustellen versucht, aber nicht erhalten, anfangs scheidet sich ein weifser Körper, wahrscheinlich *Hydraxinoxalyl*, $\begin{matrix}CO.NH.NH.CO\\ CO.NH.NH.CO\end{matrix}$, ab, unl. in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von heifser konz. H_2SO_4. — *Malonazid*, $CH_2{<}\begin{matrix}CON_3\\ CON_3\end{matrix}$, in gleicher Weise durch Diazotieren von Malonhydrazid (**95**. I. 642) als rotes, explosives Öl erhalten, welches in das Methylendiurethan übergeführt wurde. Die Bildung des letzteren wurde durch Zers. desselben mit verd. H_2SO_4 in Formaldehyd, NH_3, CO_2 u. A. konstatiert. Das Auftreten von Ameisens., des Oxydationsprod. des Formaldehyds, wurde nachgewiesen. — *Glykolazid*, $CH_2(OH)CON_3$. Salzsaures Glykolhydrazid (**95**. I. 1023) läfst sich gut diazotieren; das Glykolazid krystallisiert in Doppelpyramiden, verdunstet im Vakuum vollständig, bildet beim Kochen mit Alkohol eine weifse Substanz, F. 189°, offenbar Urethan, $CH_2.OH.NH.CO_2C_2H_5$. (J. pr. Chem. **52**. 210—26. 1/10. [Dezember 1894.] Kiel. Univ.-Lab.) HESSE.

Heinrich Goldschmidt und **Ludwig Röder**, *Zur Kenntnis der Aldoximsalze.* Vff. versuchten, auf kryoskopischem Wege Aufschlufs über die Natur der wss. Lsgg. von Aldoximsalzen zu erhalten. I. Versuche mit Aldoximsalzen. Die rein dargestellten Salze wurden in W. gel. und die dadurch hervorgerufene Gefrierpunktserniedrigung festgestellt. *Benzantialdoximnatrium*, $C_6H_5.CH:NONa + H_2O$, *p-Anisantialdoximnatrium*, $p\text{-}CH_3O.C_6H_4.CH.NaON + 2H_2O$, *m-Nitrobenzantialdoxim*, $m\text{-}NO_2.C_6H_4.CH.NaON + 2H_2O$, erleiden keine auf kryoskopischem Wege nachweisbaren hydrolytischen Spaltungen, auch die sonstigen Resultate der Antireihe sind übereinstimmend. Von Synsalzen wurden untersucht *Benzsynaldoximnatrium*, $C_6H_5.CH:NONa + 4H_2O$, u. *m-Nitrobenzsynaldoximnatrium*, $m\text{-}NO_2.C_6H_4.CH:NONa + 2H_2O$. Beide zeigen bei der Berührung mit W. hydrolytische Spaltung. Sowohl die Salze der Antialdoxime als auch die der Synaldoxime werden in wss. Lsg. elektrolytisch dissociiert. — II. Kryoskopische Untersuchung alkalischer Aldoximlösungen. Zur Unters. gelangten in der Antireihe p- u. o-Anisantialdoxim, Cuminantialdoxim und m-Nitrobenzantialdoxim, in der Synreihe Benzsynaldoxim, p-Anissynaldoxim, m-Nitrobenzsynaldoxim u. Propylaldoxim, indem man gewogene Mengen

derselben in Natronlauge von bekanntem Gefrierpunkt eintrug und die dadurch hervorgebrachten Änderungen des Gefrierpunktes bestimmte. Bei den Antialdoximen sinkt der Gefrierpunkt der Lauge zunächst, steigt dann wieder und überschreitet den ursprünglichen Stand. Von den Synaldoximen verhält sich das m-Nitrobenzsynaldoxim ähnlich, alle anderen bewirken, solange sie sich noch lösen, eine Senkung des Gefrierpunktes der Lauge. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2013—20. 16/9. [13/8.].) HAEFCKE.

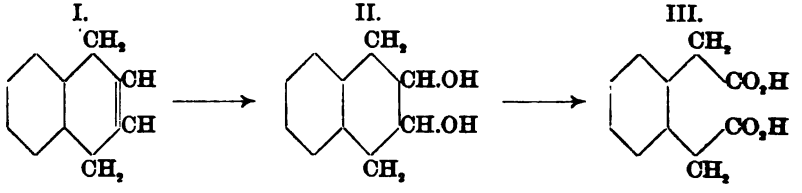
Heinrich Goldschmidt, *Über die isomeren Diazoverbindungen.* Vf. prüfte in gleicher Weise wie in vorstehender Arbeit die Lagg. zweier isomerer Diazometallsalze kryoskopisch, nämlich des Isodiazobenzolkaliums u. Syndiazobenzolnatriums. Ersteres ähnelt in seinem Verhalten den Anti-, letzteres den Synaldoximen. Des weiteren behandelt Vf. die Frage der für das Diazobenzolhydroxyd zulässigen Formel und dessen Natur u. die Frage nach der Kuppelungsfähigkeit der verschiedenen Klassen der Diazoverbb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2020—27. 16/9. [13/8.] Amsterdam. Univ.-Lab.) HAEFCKE.

C. Liebermann und **H. Finkenbeiner**, *Über ein Isomeres des Zimmtsäuredichlorids.* Das gewöhnliche Zimmtsäuredichlorid wird nach ERLENMEYER in der Weise dargestellt, daſs man in eine Suspension von Zimmts. in Schwefelkohlenstoff, Chlor einleitet, unter Lichtzutritt schüttelt, bis die Lag. entfärbt ist, und diesen Prozeſs so oft wiederholt, bis eine geringe Menge Chlor dauernd unabsorbiert bleibt. (2—3 Tage) Ausbeute nahezu quantitativ. Das Dichlorid ist in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Bzl. wl., in Chlf. zl., F. 167—168°. Dasselbe Resultat erhält man bei der Chlorierung in Tetrachlorkohlenstoff. — Leitet man dagegen das Chlor unter sorgfältiger Eiskühlung und unter Lichtabschluſs ein und läſst dann stehen, so scheidet sich nicht wie in den ersteren Falle das Chlorid ab, sondern bleibt gelöst. Wird das Lösungsmittel in evakuierten Exsiccatoren verdunstet, welche mit Paraffin und Natronkalk beschickt sind, so hinterbleibt eine ölige, sehr hygroskopische Fl. welche mittels Hindurchführung durch das Cinchonidinsalz in krystallisiertem Zustande erhalten wurde. Die weitere Reinigung und Trennung von gewöhnlichem Chlorid geschah durch Lösen in Bzl. unter Zusatz von Petroläther. Auch hier ging das Auskrystallisieren zuerst äuſserst langsam vor sich, beschleunigte sich jedoch bei jedem erneuerten Umkrystallisieren. Zuletzt wurde die Substanz in wenig Chloroform gel. und nach Zusatz von Ligroin der Krystallisation überlassen. Wasserklare, schön ausgebildete Krystalle, F. 84—86°. Die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ist sehr groſs. Es liegt hier ein Isomeres des gewöhnlichen Zimmtsäuredichlorids vor; ob dasselbe mit dem von LIEBERMANN beschriebenen Allozimmtsäuredichlorid identisch ist, lieſs sich mit Sicherheit nicht erweisen (**94**. II. 375.), es wird deshalb zunächst als „isomeres" Zimmtsäuredichlorid bezeichnet. Mit dem gewöhnlichen Chlorid teilt es fast alle charakteristischen chemischen Eigenschaften. Der Zerfall in Chlorstyrol beim Behandeln mit überschüssigem Alkali geht bei der isomeren S. leichter vor sich. Ein Übergang der beiden Chloride in einander wurde nicht beobachtet. Um zu einer sicheren Deutung der neuen Verb. zu gelangen, wurde dieselbe zur Entziehung des Chlors mit Zinkfeile und A. behandelt und zum Vergleich auch das gewöhnliche Dichlorid, sowie das Dibromid und das Allodibromid auf dieselbe Weise enthalogenisiert. In allen vier Fällen entstand jedoch gewöhnliche Zimmtsäure. Eine Wiederholung des Versuches mit den entsprechenden Methylestern, zu denen auſserdem noch der Methylester des Allozimmtsäuredichlorids kam, ergab ebenfalls keine entscheidenden Resultate, da in allen Fällen Zimmtsäuremethylester und daraus Zimmtsäure erhalten wurden. Bei den beiden Alloverbb. waren allerdings noch kleine Mengen einer öligen S. entstanden, welche aber nicht in reiner Form gewinnbar war.

Es folgt die von A. FOCK ausgeführte krystallographische Untersuchung des

Zimmtsäuredibromids (monosymmetrisch), des Zimmtsäuredichlorids (monoklin), des „isomeren" Zimmtsäuredichlorids (rhombisch), des Zimmtsäuremethylesterdibromids (monoklin.), des Zimmtsäureäthylesterdibromids (monosymmetrisch) und des Zimmtsäuremethylesterdichlorids (monoklin.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2235—47. 16/9. [17/7].). MEYER.

Eugen Bamberger u. **W. Lodter**, *Studien über alicyclische Naphtalinderivate.* Da der theoretische Teil dieser Arbeit schon früher (**91**. II. 169; **93**. II. 448) mitgeteilt wurde, so geben Vff. in der vorliegenden Abhandlung nur das Versuchsmaterial. Als Ausgangspunkt diente das aus Naphtalin in alkohol. Lg. mittels Na gewonnene *Dihydronaphtalin* (I.). Erste Abteilung: *Oxydation des Dihydronaphtalins und Addition nichtbasischer Substanzen.* Zur Oxydation wird das Dihydronaphtalin zunächst in das *Tetrahydronaphtylenglykol* (II.), $C_{10}H_{10}(OH)_2$ (F. 135°, atlasglänzende, silberweiße Blättchen oder Tafeln; sll. in Chlf., w. W., h. A.; l. in k. W.; fast unl. in Lg.) übergeführt und dieses dann mit Dichromatlsg. und 20%ig. Schwefels. behandelt, wobei *o-Phenylendiessigsäure* (III.), $C_6H_4(CH_2.CO_2H)_2$ (F. 148,5 bis 149°, weiße, glänzende Nadeln aus W.) resultiert.



Das Tetrahydronaphtylenglykol wurde durch Überführung des Dihydronaphtalins in das Dibromid und Behandeln des letzteren mit sd. W. u. Pottaschelsg. dargestellt. Neben der Phenylendiessigs. entsteht noch *Homophtalsäure*, $C_6H_4(CH_2.CO_2H)(CO_2H)$ (F. 175,5°, kurze, glänzende Prismen), und bei etwas anders gewählten Oxydationsbedingungen noch *Phtalsäure*, $C_6H_4(CO_2H)_2$.

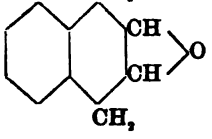
Derivate der *o-Phenylendiessigsäure* (identisch mit der von V. BAEYER und PAPE dargestellten S.: 1. *Silbersalz*, $C_6H_4(CH_2.CO_2Ag)_2$, amorphe, weiße Flocken. — 2. *Bariumsalz*, $C_6H_4(CH_2.CO_2)_2Ba$ (glänzende Nadeln aus neutraler Lg. durch allmähliches Erwärmen; momentan beim Kochen aus der Lg. ausgeschieden).

Durch Behandeln des sich wie Äthylen verhaltenden Dihydronaphtalins mit unterchloriger S. entsteht das *Tetrahydronaphtylenchlorhydrin*, $C_{10}H_{10}Cl—(OH)$ (F. 117,5°, seideglänzende, weiße Nadeln mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig; ll. in Bzl., Ä., Chlf., sd. A.; swl. in PAe., k. W.), von welchem als Derivate beschrieben werden: 1. *Acetat*, $C_{10}H_{10}Cl(OC_2H_3O)$ (F. 47°, glasglänzende, wasserhelle Prismen aus Lg.), mittels Acetylchlorid. — 2. *Benzoat*, $C_{10}H_{10}Cl(O.CO.C_6H_5)$ (F. 64—65°, glänzende Nadelrosetten aus A.) mittels Benzoylchlorid.

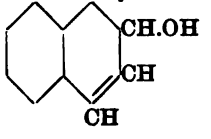
Hinsichtlich der Einw. alkal. Agenzien auf Tetrahydronaphtylenchlorhydrin zeigte es sich, daß je nach der Natur der basischen Substanz, je nach dem Lösungsmittel und je nach der Temperatur verschiedenartige Gemenge folgender sieben Substanzen entstehen: 1. *Tetrahydronaphtylenoxyd* (IV.), $C_{10}H_{10}O$ (F. 43,5°; K. 257—259° bei 715 mm, silberweiße Tafeln von naphtalin- und indolartigem Geruch; ll. in Ä., A., Bzl., Chlf., sd. Lg.; äußerst leicht flüchtig; triklin und monoklin), erhalten durch Lösen des Chlorhydrins in A. (96%ig, gerade notwendige Menge) und allmählichen Zusatz von alkohol. KOH-Lsg. unter Wasserkühlung. — 2. *Dihydro-β-naphtol* (V.), $C_{10}H_{10}O$ (K. 164° bei 28 mm, nicht ganz frei von m-Glykol; mäßig ll. in k. W.; sll. in A. etc.; mit Wasserdämpfen flüchtig; gegen Mineralsäuren empfindlich); erhalten u. a. durch 30-tägige Einw. von alkoh. Kali auf das Chlorhydrin. — 3. *Tetrahydro-*

naphtylen-o-glykol (II.) (s. o.), durch Kochen (18 Stunden) des Chlorhydrins mit wss. KOH-Lsg. — 4. *Tetrahydronaphtylen-m-glykol* (?) (VI.), $C_{10}H_{10}(OH)_2$ (K. 175—178° bei 20 mm; F. 49°, weiße Nadeln aus w. Lg.; zunächst Öl; ll. in A. etc.), aus dem Chlorhydrin mittels alkoh. Kali. — 5. *Monoketotetrahydronaphtalin* (VII.), $C_{10}H_{10}O$ (K. 138° bei 16 mm; F. 17°, weiße Krystallmasse, resp. farblose, stark lichtbrechende Fl.; leicht flüchtig mit Wasserdampf; Geruch erfrischend), aus dem Chlorhydrin mittels Magnesiumcarbonat oder Chinolin. — 6. *Naphtalin* (bei 150—160°). — 7. *β-Naphtol* (mittels $ZnCO_3$).

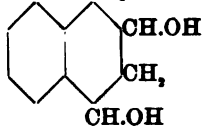
IV.



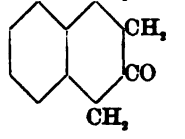
V.



VI.



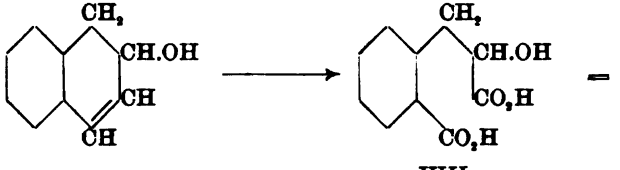
VII.



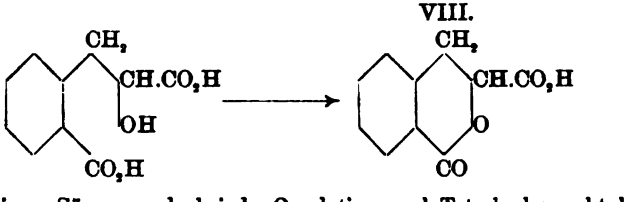
Derivate des *Tetrahydronaphtylenoxyds* (IV. s. o.): 1. Tetrahydronaphtylenbromhydrin, $C_{10}H_{10}Br(OH)$ (F. 106—106,5°, schneeweiße Nadeln), aus dem Oxyd (Lg.-Lsg.) mittels konz. HBr. — 2. *Tetrahydronaphtalin*, $C_{10}H_{12}$ (K. 204—205°, übereinstimmend mit BAMBERGER u. KITSCHELT), aus dem Oxyd mittels HJ u. P.

Derivate des *Tetrahydronaphtylenglykols* (II. s. o.): 1. *Diacetat*, $C_{10}H_{10}(OC_2H_3O)_2$ (F. 109,5—110°, monokline, wasserhelle Prismen aus Lg.), mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. — 2. *Dibenzoat*, $C_{10}H_{10}(OCOC_6H_5)_2$ (wasserhelle Prismen aus A.), mittels Benzoësäureanhydrid bei 150°. — 3. *Diphenylurethan*, $C_{10}H_{10}(OCONH.C_6H_5)_2$ (F. 148—150°, seideglänzende Nädelchen, resp. weißes Pulver; ll. in Chlf., Eg., A., Bzl.; aus Chlf. mittels Lg.), mittels Phenylcyanat bei 100°.

Das Dihydro-β-naphtol wird entsprechend der oben angenommenen Konstitution (V.) zu *Dihydroisocumarincarbonsäure* (VIII.), $C_{10}H_8O_4$ (F. 153,5°, glänzende Nädelchenbüschel aus Bzl.; sll. in sd. W., A.) oxydiert:



VIII.

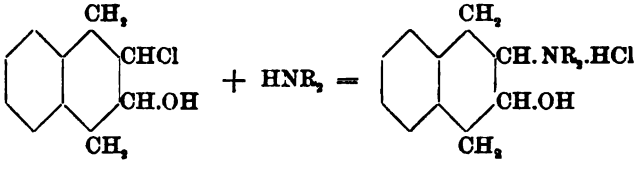


Neben dieser Säure wurde bei der Oxydation noch Tetrahydronaphtylen-m-glykol (VI?) erhalten. Die Dihydroisocumarincarbonsäure wird durch Erhitzen (150°) mit HJ und amorph. P in *o-Carbonhydroximmtsäure*, $C_{10}H_{10}O_4$ (F. 166°, Nadeln) übergeführt. Derivate des *Monoketotetrahydronaphtalins* (VII. s. o.): 1. *Natriumdisulfitverbindung*, $C_{10}H_{10}O.NaHSO_3$, perlmutterglänzende, weiße Blättchen. — 2. *Phenylhydraxon*, $C_{10}H_{10}:N_2HC_6H_5$ (F. 107,5—108°, schneeweiße, glänzende Schüppchen aus A.). — 3. *Oxim*, $C_{10}H_{10}:NOH$ (F. 87,5—88°, seideglänzende Nadeln aus verd. A.).

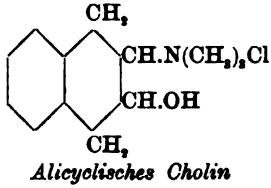
II. Abteilung: *Über alicyclische Alkine und Alkëine*, bearbeitet von **Bernhard Deicke**. Die nahe Verwandtschaft des Tetrahydronaphtylenchlorhydrins und des

Tetrahydronaphtylenoxyds mit dem Glykolchlorhydrin, resp. Äthylenoxyd zeigt sich auch im Verhalten gegen organische Basen, indem sich die ersteren ungemein leicht mit Aminen in (alicyclische) Alkine verwandeln, welche ihren einfach konstruierten aliphatischen Stammkörpern sehr ähnlich sind. LADENBURG nannte die nach WÜRTZ aus Glykolchlorhydrin, resp. Äthylenoxyd mit Aminen entstandenen Amidoalkohole „Alkine" und die davon derivierenden Acylprodd. „Alkeïne".

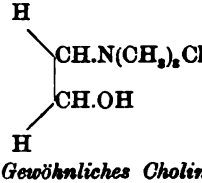
Die Rk. verläuft bei Anwendung primärer u. sekundärer Basen nach der Gleichung:



Tertiäre Basen erzeugen entsprechend tertiäre Alkine, welche dem Cholin, dem bekanntesten, aliphatischen tertiären Alkin auffällig ähnlich sind:



Alicyclisches Cholin

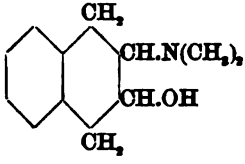


Gewöhnliches Cholin.

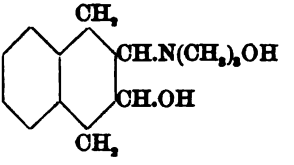
Verbindungen: 1. *Dimethyltetrahydronaphtylalkin* (IX.), $C_{10}H_{10}N(CH_3)_2OH$ (K. 183° bei 27 mm, farbloses Öl von unangenehm basischem Geruch; an der Luft gelb werdend; Rk. alkal.; ll. in A. etc.; wl. in W.), aus Tetrahydronaphtylenchlorhydrin durch Erhitzen (130—140°; 10 Stunden) mit Dimethylaminlösung. Derivate desselben: a. *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{10}(OH)N(CH_3)_2HCl$ (F. 180—181°, atlasglänzende Nadelbüschel aus A.; Geschmack widerlich bitter). — b. *Chloroplatinat*, $[C_{10}H_{10}(OH)N(CH_3)_2HCl]_2PtCl_4$, orangerote, atlasglänzende Blättchen, zwl. in k. W.). — c. *Pikrat*, $C_{18}H_{20}N_4O_8$ (F. 182°, atlasglänzende, gezackte Nadeln aus sd. W.). — d. *Benzoylalkeïnchlorhydrat* (Benzoat des Alkins), $C_{10}H_{10}(O.COC_6H_5)N(CH_3)_2HCl$ (glasglänzende Nadeln in Drusen aus h. A.; stark giftig), mittels Benzoylchlorid. Das freie Alkeïn fällt als Öl aus. — 2. *Diäthyltetrahydronaphtylalkin*, $C_{10}H_{10}(OH)N(C_2H_5)_2$ (K. 202° bei 38 mm, farbloses, zähflüssiges Öl; an der Luft gelb werdend; Geruch fischartig; alkalisch; ll. in A. etc.; wl. in W.; mit Dampf flüchtig), erhalten aus dem Chlorhydrin mittels Diäthylamin. — Derivate: a. *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{10}(OH)N(C_2H_5)_2HCl$ (F. 160—170°, glasglänzende, bitter schmeckende Prismen, ll. in W., A.). — b. *Chloroplatinat*, orangerote, harte Knollen. — c. *Pikrat*, $C_{20}H_{24}N_4O_8$ (F. 170,5—171°, glasglänzende, spröde Nadeln aus sd. W.). — d. *Benzoylalkeïnchloroplatinat*, $C_{42}H_{52}N_2O_4$. $PtCl_2$ (rotgelbe, seideglänzende Nadeln aus A.). — 3. *Piperidyltetrahydronaphtylalkin*, $C_{10}H_{10}(OH)NC_5H_{10}$ (F. 46—48°, farblose, glänzende Nadeln aus Lg.; Rk. alkalisch; Geruch beim Erwärmen mit W. hyazinthenartig; ll. in A., Ä., Bzl., h. Lg.; wl. in Wasser), mittels Chlorhydrin und Piperidin; giebt ein in orangeroten Kryställchen krystallisierendes Chloroplatinat. — 4. *Trimethyl-β-oxytetrahydronaphtylammoniumhydroxyd* (X.), $C_{13}H_{21}O_2N$ (schwer krystallisierender, zerfließlicher Sirup; Rk. stark alkalisch; ein alicyclisches Cholin), erhalten aus dem Chlorhydrin mittels Trimethylamin. Derivate desselben: a. *Chlorhydrat*, $C_{13}H_{20}NOCl$ (F. 243° unter Zers., monokline Prismen aus A.; sll. in W.; l. in A.; von Curare-artiger Wirkung), giebt mit Alkaloïdreagenzien ähnliche Fällung wie gewöhnliches Cholin. — b. *Chloroplatinat*,

$C_{26}H_{40}N_2O_2PtCl_6$ (F. 222—223,5°, orangefarbige, glänzende Nadeln). — c. *Pikrat*, $C_{19}H_{22}N_4O_8 + H_2O$ (F. 161—162°, wasserfrei; atlasglänzende Nadeln aus Wasser; resp. gelber Niederschlag).

IX.



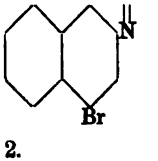
X.



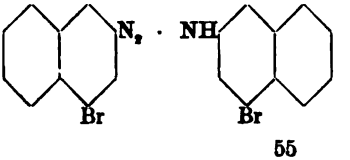
5. *Di-β-oxytetrahydronaphtyläthylendiamin*, $C_2H_4[NH(C_{10}H_{10}OH)]_2$ (F. 201°, atlasglänzende, weiße Nadelbüschel; ll. in A.; wl. in Ä.; fast unl. in W.), mittels Chlorhydrin und Äthylendiamin; giebt das *Pikrat* $C_{34}H_{34}N_8O_{16}$ (gelbes Krystallpulver aus sd. W.). — 6. *Di-β-oxytetrahydronaphtylamin*, $NH(C_{10}H_{10}OH)_2$ (F. 165 bis 166°, Nadeln, resp. annähernd rektanguläre Tafeln aus h. A.; ll. in Bzl., Chlf.; swl. in Lg.; fast unl. in alkal. W.; mit Dampf flüchtig und hierbei schwach basisch riechend), erhalten aus dem Chlorhydrin mittels NH_3 bei 120—125°; giebt das: a. *Chlorhydrat*, $(C_{10}H_{10}OH)_2NH_2Cl$ (glänzende, weiße Nadelstrahlen aus A. mittels Ä.; wl. in W.). — b. *Chloroplatinat*, $C_{40}H_{46}N_2O_4PtCl_6$ (F. 235°, vorher Schwärzung; hellorangefarbige Nadeln aus A.). — 7. *β-Oxytetrahydronaphtylamin*, $NH_2(C_{10}H_{10}OH)$ (ölig; Rk. alkalisch; Geruch basisch; zll. in W.; mit Dampf flüchtig), erhalten durch Spaltung der zunächst mittels Chlorhydrin u. Phtalimidkalium bei 220° dargestellten *Phtalimidbase*, $C_6H_4(CO)_2{>}N(C_{10}H_{10}OH)$ (F. 217—218,5°, weißes Krystallpulver aus Essigäther und Eg.) durch viel Natronlauge. — Derivate des *β-Oxytetrahydronaphtylamins*: a. *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{10}(OH)NH_2.HCl$ (F. 265°, farblose Nadeln aus A.-Ä.; ll. in W.). — b. *Chloroplatinat*, $C_{20}H_{28}N_2O_2PtCl_6$ (rotgelbe, stark lichtbrechende Prismen). (Liebig's Ann. **288**. 74—133. 14/8. [23/6.].) Wachter.

Raphaël Meldola u. **Frederick William Streatfeild**, *Gleichkernige Triderivate des Naphtalins*. Das früher beschriebene Dibromnitronaphtalin, $C_{10}H_5Br.NO_2$. Br(1 : 2 : 4), F. 117°, wurde durch Zinkstaub und Essigs. in Dibrom-β-naphtylamin, F. 106—107°, verwandelt, ein Körper ohne basische Eigenschaften, dessen Acetylderivat F. 220—221° besitzt. Bei Behandlung des Körpers mit Eg. und salpetriger S. in Ggw. von konz. Schwefels. entwickelt sich kein Stickstoff, u. es entsteht nicht das erwartete Dibrom-β-naphtol, sondern ein bei 148—151° sich zers., in W. l. Bromdiazoxyd der Formel I., u. außerdem ein in W. unl., noch nicht näher untersuchter Körper. Das *Bromdiazoxyd* entsteht, indem die ursprünglich gebildete freie Diazoverb. den Wasserstoff ihres Hydroxyls zusammen mit dem benachbarten Bromatom als HBr abspaltet. Durch Behandlung des Bromdiazoxyds mit Brom in Eg. entsteht *Dibrom-α-naphtachinon*, F. 216°. Es ist bei dieser Rk. bemerkenswert, daß das α_4-Bromatom durch die Einw. des oxydierend wirkenden Broms verdrängt wird. Die Leichtigkeit, mit welcher α-Substituenten aus den Naphtalinringen verdrängt werden, zeigt sich auch darin, daß Bromdiazoxyd bei Reduktion mit Zinn und HCl

I.



II.



in A. das *2 : 1-Amidonaphtol* giebt. Letzteres geht in ammoniakal. Lsg., der Luft ausgesetzt, in *Naphtachinonimid*, $C_{10}H_6<^{O}_{NH}$, über.

Das *Chlorbrom-β-naphtylamin*, $C_{10}H_5.Cl.NH_2.Br$ (1 : 2 : 4), hat F. 102—103° und bildet ein Acetylderivat vom F. 218° und ein Benzoylderivat vom F. 185—186°. Durch Einw. von Natriumnitrit auf die alkoh. Lsg. der Base entsteht die bei 205 bis 210° sich zers., ziemlich beständige Diazoamidoverb. von der Formel II.

Diazotiert man den Körper in einer Lsg. in Eg. in Ggw. von konz. Schwefels., so entsteht wie oben ein Diazoxyd, $C_{10}H_5BrN_2O$, das sich bei 148—151° zersetzt. *Nitrojod-α-acetonaphtalid*, $C_{10}H_5.NO_2.J.NH.C_2H_3O$ (2 : 4 : 1), hat F. 242° und wird aus Jod-α-acetnaphtalid durch Behandlung mit Eg. und rauchender HNO_3 bereitet. *Nitrojod-α-naphtol*, $C_{10}H_5NO_2.J.OH$ (2 : 4 : 1), hat F. 150° und giebt einen bei 104 bis 105° schm. Äthyläther. (J. Chem. Soc. London **67**. 907—13. September. Finsburg. Techn. College.) BODLÄNDER.

H. W. Salomonson, *Über die Reaktion der Alkaloïdsalze mit verschiedenen Indikatoren* (Schluſs von S. 536). In speziellerer Beschreibung seiner Verss. zeigt Vf., daſs nicht mit allen Indikatoren genau der Theorie entsprechende Zahlen bei der alkalimetrischen Titration von Chininsalzlsgg. gefunden werden. Es muſs bei mehreren erst ein gewisser Überschuſs derjenigen Verb. des Alkaloïds, welche den Indikator dissociiert, vorhanden sein, ehe der Farbenumschlag eintritt. Gute Resultate geben folgende Indikatoren: 1. Aus der Gruppe von Indikatoren, welche durch das freie Alkaloïd nicht dissociiert werden, welche also sauer reagieren, solange noch Alkaloïd an S. gebunden ist: Phenolphtaleïn. — 2. Aus der Gruppe von Indikatoren, welche nicht durch freies Alkaloïd, aber durch basisches Salz dissociiert werden: Rosols., Lackmus. — 3. Aus der Gruppe von Indikatoren, welche auch noch durch neutrales (1 Mol. Base, 2 Mol. HCl), aber nicht mehr durch basisches Salz dissociiert werden: Methylorange. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **7**. 225—34. August.) MUHLERT.

H. Beckurts, *Zur Kenntnis der Angosturaalkaloide.* Zweite Mitteilung (Forts. v. **92**. I. 328). Die in Cusparia trifoliata enthaltenen vier Alkaloide wurden durch ein häufiges Umkrystallisieren aus PAe. und Lg. getrennt. I. *Cusparin*, tertiäre Base, F. 89°, $C_{20}H_{19}NO_3$, feine Nadeln, in A., Ä., Chlf., Bzl. sll. Das Alkaloid l. sich in konz. H_2SO_4 mit schmutzigroter, in rauchender HNO_3 mit gelber, in konz. FRÖHDE's Reagens mit tiefblauer Farbe. *Salze des Cusparins.* $C_{20}H_{19}NO_3.HCl + 3H_2O$; $C_{20}H_{19}NO_3.HBr$, giebt mit Br gelbes $C_{20}H_{19}NO_3.HBr.Br_2$, F. 171°, welches, aus alkoh. Lösung krystallisiert, gelbe Nadeln des Dibromids, F. 236°, liefert. $(C_{20}H_{19}NO_3)_2.H_2SO_4 + 7H_2O$, weiſse Nadeln. $C_{20}H_{19}NO_3.HCl.AuCl_3$, F. 190°. $(C_{20}H_{19}NO_3.HCl)_2.PtCl_4 + 6H_2O$, F. 179°. *Einwirkung von CH_3J auf Cusparin.* $C_{20}H_{19}NO_3.CH_3J$, gelbe Nadeln, F. 186°, entsteht durch Erhitzen der Komponenten auf dem H_2O-Bade (Druck). Die Verb. giebt, in wss. Lsg. mit AgCl gekocht, $C_{20}H_{19}NO_3.CH_3Cl$, F. 190°, Pt-Doppelsalz, F. 210°, Au-Salz, F. 152—153°. Durch Einw. von feuchtem Ag_2O oder KOH auf eine 50° warme wss. Lsg. von Cusparinmethyljodid entsteht anstatt des Cusparinmethylhydroxyds infolge H_2O-Abspaltung das *Methylcusparin*, $C_{20}H_{18}(CH_3)NO_3 + {}^1/_2H_2O$, weiſse Blättchen, F, 190°; HBr-Salz $+ 10H_2O$, gelblichgrüne Blättchen; HCl-Salz $+ 2{}^1/_2H_2O$, Nadeln, Pt-Salz, F. 210°. *Einwirkung von CH_3J auf Methylcusparin*, $C_{20}H_{18}(CH_3)NO_3.CH_3J$, Erhitzen von Methylcusparin mit CH_3J auf Wasserbad (Druck), gelbe Nadeln, F. 185°. — *Einwirkung von C_2H_5J auf Cusparin* liefert *Cusparinäthyljodid*, $C_{20}H_{19}NO_3.C_2H_5J$, gelbe Nadeln, F. 201°; aus dieser Verb. entstehen analog den Methylverbb. $C_{20}H_{19}NO_3.C_2H_5Cl$ citronengelbe Nadeln, F. 156°, (Pt-Salz, F. 178°), $C_{20}H_{18}(C_2H_5)NO_3.H_2O$, F. 114—115°, und *Äthylcusparin*, $C_{20}H_{18}(C_2H_5)NO_3$, weiſse Prismen, F. 190—191°. (Forts. folgt.) (Arch. der Pharm. **233**. 410—23. 10/9. [13/6.] Braunschweig. Techn. Hochsch.) v. SODEN.

P. C. Plugge, *Über das Vorkommen von Cytisin in verschiedenen Papilionaceen.* Im Verlauf seiner weiteren Unterss. über diesen Gegenstand (S. 367) fand Vf. in den Samen von Sophora speciosa 3,23% Cytisin, in denjenigen von Sophora secundiflora, welche von ersteren nicht zu unterscheiden sind, 3,47%. Sophora japonica, S. japon. pendula, S. affinis enthalten kein Cytisin. Auch das von Dr. Boorsma aus Euchresta Horsfieldii Benn gewonnene Alkaloid (die schwarzen einsamigen Früchte dieser Pflanze bilden das hochgerühmte javanische Heilmittel „Prånådjiwå", d. h. Trost der Seele) ist Cytisin. Bei der Unters. wurde gefunden, dafs Cytisin mit H_2SO_4 + $KMnO_4$ eine violettrote, allmählich bläulich werdende Rk. giebt. (Arch. der Pharm. **233**. 430—41. 10/9. [19/6.] Gröningen. Pharm. Univ.-Lab.) v. Soden.

P. C. Plugge, *Matrin, das Alkaloid von Sophora angustifolia.* In der Wurzel dieser Pflanze, welche in China Kusham oder Kuisin, in Japan Matari genannt wird, hat Prof. Nagai ein Alkaloid, Matrin, entdeckt, welches die Zus. $C_{15}H_{24}N_2O$ hat; F. 80°. Die Unters. einer kleinen, dem Vf. gesandten Probe des Alkaloids ergab, dafs dasselbe kein Cytisin ist; es ist ll. in W., dreht rechts und wird aus HCl-Lsg. durch Br-W., $HgCl_2$, $AuCl_3$, $PtCl_4$, gelbes Blutlaugensalz in schön kryst. Verbb. gefällt. (Arch. der Pharm. **233**. 441—43. 10/9. [6/7.] Gröningen.) v. Soden.

W. Fahrion, *Zur Analyse des Leims und der leimgebenden Substanzen.* Vf. hat die für die Analyse des Sämischleders ausgearbeitete Methode (S. 227) nunmehr auf die Analyse der Leimsubstanzen angewandt. Es wurden die folgenden Resultate erhalten:

	Wasser	Asche	Unverseifbares	Fettsäuren	Flüssige Oxyss.	Feste Oxyss.	Proteïnsubstanz
Leim	13,74	1,80	0,49	0,08	0,04	0,27	83,58
Haut	19,15	0,25	0,72	0,18	0,08	0,37	79,25
Leimleder	11,23	10,06	9,74	0,99	0,46	1,01	66,51
Horn	9,09	1,00	0,68	1,03	0,29	1,49	87,62
Knochen	10,00	53,87	4,81	4,23	0,19	1,52	25,38

(Z. Angew. Ch. **1895**. 529—30. 15/9.) Meyer.

E. Drechsel, *Über die Reduktion alkalischer Kupferlösungen durch Eiweifskörper.* Vf. findet, dafs Eiweifskörper, Albumosen und Peptone alk. Kupferlsgg. schon bei gewöhnlicher Temperatur bei langem Stehen unter Bildung von Kupferoxydul reduzieren.

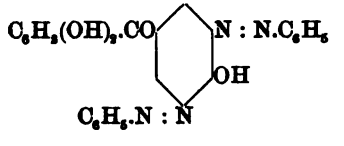
Zur Darst. der roten, die Biuretrk. bedingenden Kupferverbb. hatte Vf. aus einer Eiweifs enthaltenden alk. Kupferlsg. durch Sättigen mit Kali- oder Natronhydrat einen dunkelroten, ins Violette spielenden gelatinösen Nd. abgeschieden, der, auf einem Drahtnetz abfiltriert, sich in W. leicht mit roter Farbe l. Da sich aus der Mutterlauge eines solchen Nd., der nicht völlig unl. in konz. Alkali ist, nach Jahr und Tag Kupferoxydul ausgeschieden hatte, wurde sowohl Witte's Pepton, als auch Amphopepton in W. gel., mit Kupfervitriol versetzt und die Lsg. mit Kalihydrat gesättigt. Nach 1,5 Jahren hatte sich in der Witte's Pepton enthaltenden, ganz dunkelroten Lsg. ein geringer kupferroter Nd. abgesetzt; in der das Amphopepton enthaltenden Lsg. befanden sich glänzende Massen in einem dicken, dunklen Nd. u. einer dunklen Lsg. Diese durch W. getrennten Ndd. erwiesen sich als Kupferoxydul. Als Deuteroalbumose in gleicher Weise behandelt wurde, bildete sich zwar kein Nd., jedoch befand sich Kupferoxydul in Lösung, das sich durch Ferricyankalium nachweisen liefs.

Vf. hebt hervor, daſs aus seinen Verss. nicht auf das Vorhandensein einer Kohlehydratgruppe im Eiweiſsmolekül geschlossen werden darf, da noch andere Substanzen alkalische Kupferlsg. reduzieren. (Ztschr. Physiol. Chem. **21**. 68—71. 25/7. [Anfang Juni.] Bern.) SIEGFRIED.

W. v. Moraczewski, *Über das Verhalten des Caseïns in ammoniakalischer Magnesiumchloridlösung.* Vf. teilt mit, daſs er wiederholt aus ammoniakal. Caseïnlsgg., die mit Magnesiamixtur versetzt waren, nach mehreren Wochen Spärolithe erhalten hat, die sich in Nadeln teilten. Dieselben erwiesen sich unter dem Polarisationsmikroskop als wahre Krystalle. Sie enthielten ca. 45% Asche. In Säuren waren sie swl., ebenso in reinem W.; leichter l. in Salzlsgg., aus denen sie durch Hitze oder Säurezusatz ausgefällt wurden. Bei der Pepsinverdauung blieb ein Rückstand, der wie Nucleïn aussah (! Ref.). Derselbe enthielt Phosphor.

Aus den Resultaten der Analysen, zu denen im Minimum 0,0119 g, im Maximum 0,0467 g Substanz verwendet wurden, möchte Vf. nur wenige, Ref. keine Schlüsse ziehen. (Ztschr. Physiol. Chem. **21**. 71—78. 25/7. [6/6.] Krakau.) SIEGFRIED.

Charles Samuel Bedford und **Arthur George Perkin**, *Einige Derivate des Maclurins.* Durch die Einw. von Diazobenzolsulfat oder analogen Stoffen auf den wss. Auszug von altem Gelbholz (Morus tinctoria) hat BEDFORD (1887) die unter dem Namen *Fustin* bekannten Farbstoffe erhalten. Von den Bestandteilen des Gelbholzes, dem Morin, $C_{15}H_{10}O_7$, und dem *Maclurin*, $C_{13}H_{10}O_6$, giebt nur das letztere die Farbstoffe mit Diazobenzolsulfat u. den Homologen. *Benzolazomaclurin*, $C_{13}H_8O_6(N:N.C_6H_5)_2$, ein roter Farbstoff, entsteht durch die Einw. der schwach alk. wss. Lsg. des Maclurins auf die Lsg. des Diazobenzolsulfats; er ist swl. in Eg, leichter l. in Nitrobenzol, fast unl. in A. und Benzol. Verss., eine Verb. von Maclurin mit einem Mol. Diazobenzolsulfat darzustellen, waren erfolglos. Ähnlich sind *o- und p-Toluolazomaclurin*, $C_{13}H_8O_6(N:N.C_6H_4.CH_3)_2$. Das p-Nitrobenzolazomaclurin ist eine schokoladenbraune M. Aus Maclurin und Diazobenzol-p-sulfons. entsteht eine S., deren Natriumsalz, $C_{13}H_8O_6(N:N.C_6H_4.SO_3Na)_2$, orangefarbene, in W. wl. Krystalle bildet. Auch mit Diazoxylolen, Tetraazodiphenyl und ähnlichen Stoffen giebt Maclurin Farbstoffe. Maclurin ist nach KÖNIG und KOSTANECKI ein Hydroxyketon der Formel $C_6H_2(OH)_3.CO.C_6H_2(OH)_3$. Da Protokatechusäure sich nicht mit Diazobenzol verbindet, wohl aber Phloroglucin, so ist es wahrscheinlich, daſs im Benzolazomaclurin beide Diazobenzolmoleküle mit dem Phloroglucinkern nach nebenstehender Formel vereinigt sind. Auch Katechin giebt nach ETTI eine Verb. mit Diazobenzol, u. eine ähnliche giebt Cyanomaclurin. Auch wss. Extrakte einiger Gerbstoffe reagieren auf diesem Wege. Quercetin, Fisetin und Morin, die sämtlich Phloroglucin bei der Behandlung mit Alkali abspalten, geben mit Diazobenzolsulfat braune Ndd. von geringem Färbewert. Vielleicht bilden sich die roten Farbstoffe nur aus Derivaten der Benzophenonklasse, während die braunen die Ggw. der Xanthon- oder der phenylierten γ-Pyrongruppe anzeigen. — Die Vff. schlieſsen hieran Angaben über die färbenden Eigenschaften der beschriebenen Substanzen. (J. Chem. Soc. London **67**. 933—36. Septbr. Yorkshire College.) BODLÄNDER.



Ed. Bourgeois, *Über die Einwirkung der Monobromderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe auf die Bleimerkaptide. (III. Mitteilung über die aromatischen Sulfide.)* Die sehr sorgfältigen und eingehenden Untersuchungen des Vfs. über obige Rk. zeigen, daſs dieselbe wie in der aliphatischen, so auch in der aromatischen Reihe

ganz glatt verläuft u. besonders zur Messung der relativen Reaktionsgeschwindigkeit der cyklischen Bromderivate verwendet werden kann. Bei der Einw. der Bromide auf die Bleisalze der Merkaptane in der Hitze sind drei Phasen zu unterscheiden: I. Die Lsg. des Merkaptids in dem Bromderivat, welche die Vorbedingung für das Eintreten der Rk. ist; 2. die Bildung des Merkaptobrombleies nach der Gleichung:

$$2(RS)_2Pb + 4R'Br = (RS)_2Pb.PbBr_2 + R.S.R' + 2R'Br.$$

Diese Reaktionsphase findet zwischen 180 und 190° statt und eignet sich wegen ihres glatten Verlaufes vornehmlich zu einem quantitativen Studium, wenigstens bei Verwendung der aromatischen Thiole, welche sich nicht selbst schon unterhalb der Reaktionstemperatur zersetzen.

3. Die Einwirkung der organischen Bromide auf die Merkaptobleibromide nach der Gleichung:

$$(RS)_2Pb.PbBr_2 + 2R'Br = R.S.R' + 2PbBr_2.$$

Diese Rk. geht nur langsam und ungleichmäßig vor sich und ist, wenn man sie durch Anwendung höherer Temperaturen beschleunigt, häufig von Nebenrkk. begleitet.

Bei der Ausführung dieser Rk. wird das Gemisch des Merkaptids (1 Mol.) mit dem Bromid ($2^1/_2$—3 Mol.) einige Stunden hindurch auf 225—230° erhitzt und das Reaktionsprod. mit Ä. ausgezogen. Der Extraktionsrückstand wird unter vermindertem Druck destilliert. Zur Darst. der den Bleimerkaptiden zu Grunde liegenden Merkaptane (Thiophenole) wurden die entsprechenden Sulfochloride oder auch das Rohprod. aus Phosphorpentachlorid und sulfonsaurem Natrium mit verd. Schwefels. und Zinkstaub reduziert.

Phenylsulfid, $C_6H_5.S.C_6H_5$, ist im völlig reinen Zustand fast geruchlos, wie überhaupt alle aromatischen Sulfide; der ihnen meist anhaftende lauchartige Geruch scheint von Spuren von Verunreinigungen herzurühren (vergl. FINCK, **94**. II. 28). Bei —40° wird das Phenylsulfid zähe, erstarrt aber nicht. Bestimmung von K. und D. bei verschiedenen Drucken und Temperaturen. Mit Brom entsteht in essigsaurer Lsg. ein Dibromid, F. 111,5°, u. ein Monobromid, F. 25,7°. Oxydation mit Kaliumpermanganat führt das Sulfid in das Phenylsulfon, F. 125°, über.

Phenyltolylsulfide, $C_6H_5.S.C_6H_4.CH_3$. Die drei Isomeren sind farb- und geruchlose Fll., deren Erstarrungs- und Siedepunkte, sowie die spezifischen Gewichte bei verschiedenen Drucken und Temperaturen angegeben werden. Die p-Verb. wird durch Oxydation mit Kaliumpermanganat oder Chromsäure in Phenyl-p-tolylsulfon, F. 124,5°, übergeführt. — Von den sechs isomeren *Phenylxylylsulfiden*, $C_6H_5.S.C_6H_3.(CH_3)_2$, wurden folgende drei dargestellt: (as)-Phenyl-o-xylylsulfid ($CH_3 : CH_3 : S.C_6H_5 = 1 : 2 : 4$), K_{11}. 181,5°; (as)-Phenyl-m-xylylsulfid (1 : 3 : 4), K_{11}. 172,5°; Phenyl-p-xylylsulfid (1 : 4 : 2), K_{11}. 171°. — *Phenylmesitylsulfid*, aus Brommesitylen, K_{760}. 230°. Dicke, farblose Fl. K_{11}. 180°. — Von den sechs möglichen *Ditolylsulfiden*, $C_7H_7.S.C_7H_7$, wurden mit Hilfe des Bleisalzes des p-Thiokresols und der drei Bromtoluole folgende erhalten: o-p-Ditolylsulfid, K_{11}. 173°; m-p-Ditolylsulfid wird bei 0° fest; Nadeln; F. 27,8°; K_{11}. 179°. p-p-Ditolylsulfid, Nadeln, F. 57,3°, K_{11}. 179°. — Bei der Behandlung des Bleisalzes des p-Thiokresols mit den drei asymmetrischen Bromxylolen entstehen drei *Tolylxylylsulfide*, $C_7H_7.S.C_8H_9$; p-Tolyl-o-xylylsulfid ($CH_3 : CH_3 : S.C_7H_7 = 1 : 2 : 4$), F. 28,6°; K_{11}. 193,7°; p-Tolyl-m-xylylsulfid (1 : 3 : 4), Öl, K_{11}. 188°; p-Tolyl-p-xylylsulfid (1 : 4 : 2) wird bei —18° fest, F. 6°, K_{11}. 185°. — *p-Tolylmesitylsulfid*, $C_7H_7.S.C_9H_{11}$, Nadeln, F. 89,6°, K_{11}. 190°.

Phenylnaphtylsulfide, $C_6H_5.S.C_{10}H_7$, werden leicht durch Einwirkung des Bromnaphtalins auf die Bleisalze des Thiophenols und seiner Homologen oder umgekehrt durch die Behandlung der Bleithionaphtolate mit den Bromderivaten cyklischer KW-stoffe hergestellt. In letzterem Falle soll die Temperatur nicht über 225° steigen,

weil das Reaktionsprod. sonst durch Zersetzungsprodd. der Naphtylmerkaptide verunreinigt wird.

Phenyl-α-naphtylsulfid, F. 41,8°. K_{11}. 220,5°; Phenyl-β-naphtylsulfid, F. 51,9°. K_{11}. 226°.

Tolylnaphtylsulfide, $C_7H_7.S.C_{10}H_7$; die sechs schon früher erhaltenen Sulfide wurden nunmehr in ganz reinem Zustande dargestellt. o-Tolyl-α-naphtylsulfid, zähe Fl. K_{11}. 227,5°; o-Tolyl-β-naphtylsulfid, zähe Fl. K_{11}. 229,5°; m-Tolyl-α-naphtylsulfid, zähe Fl. K_{11}. 229°; m-Tolyl-β-naphtylsulfid, F. 60°, K_{11}. 235°; p-Tolyl-α-naphtylsulfid, F. 40,5°, K_{11}. 232,5°; p-Tolyl-β-naphtylsulfid, F. 70,5°, K_{11}. 237°. — *Xylylnaphtylsulfide*, $C_8H_9.S.C_{10}H_7$. Dargestellt wurden folgende sechs Isomere: o-Xylyl-α-naphtylsulfid, eine gelbe Fl. K_{11}. 246°; o-Xylyl-β-naphtylsulfid, F. 68°, K_{11}. 251,5°; m-Xylyl-α-naphtylsulfid, K_{11}. 239,5°; m-Xylyl-β-naphtylsulfid, F. 39,5°, K_{11}. 243,5°; p-Xylyl-α-naphtylsulfid, F. 36,2°, K_{11}. 235°; p-Xylyl-β-naphtylsulfid, F. 36,7°, K_{11}. 240°. — *Mesitylnaphtylsulfide*, $C_9H_{11}.S.C_{10}H_7$. Mesityl-α-naphtylsulfid, Tafeln, F. 120,6°, K_{11}. 245°; Mesityl-β-naphtylsulfid, Prismen, F. 87,5°; K_{11}. 249° (vgl. hierzu Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2368. 3048; **24**. 2264). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2312—30. 16/9. [12/8.] Lüttich. Chem. Inst.) MEYER.

Physiologische Chemie.

E. Schulze und **S. Frankfurt**, *Berichtigung*. In der Abhandlung: „Über die *Verbreitung des Rohrzuckers in den Pflanzen*“ (**95**. II. 141) der Vff. ist gesagt worden, daſs aus Rohrzucker u. drei anderen Kohlehydraten durch Invertin Glucose gebildet wurde. Vff. wollen an Stelle von „mit Invertin“ „mit einem aus Preſshefe dargestellten Enzympräparat“ gesetzt wissen, da das verwendete, aus getrockneter Preſshefe dargestellte Invertinpräparat möglicherweise noch andere Enzyme einschloſs. (Ztschr. Physiol. Chem. **21**. 108. 25/7. [10/7.] Zürich.) SIEGFRIED.

E. Winterstein, *Über die chemische Zusammensetzung von Pachyma Cocos und Mylitta lapidescens*. Der erstere Pilz enthält in der Hauptsache *Pachymose* u. W., daneben geringe Mengen Proteïnstoffe, chitinähnliche Substanz, Ätherextrakt, Asche, Traubenzucker, Pilzcellulose. Dieselben Produkte, auſser Pachymose, sind auch in Mylitta lapid. enthalten, welche hauptsächlich *Saccharocolloide* enthält. (Arch. der Pharm. **233**. 398—409. 10/9. [11/6.] Zürich. Agrik.-chem. Lab. d. Polytech.) v. SODEN.

Arthur George Perkin und **Frank Cope**, *Die Bestandteile von Artocarpus integrifolia*. Das Holz der in Indien wachsenden Urticacee Artocarpus integrifolia ist frisch geschnitten gelb, nimmt an der Luft mahagonibraune Farbe an und wird zum Fournieren in der Möbeltischlerei gebraucht. Auszüge aus dem Holz sind den Auszügen des Gelbholzes ähnlich und werden in Indien mit Alaun zum Gelbfärben von Geweben benutzt. Charakteristisch für den Extrakt ist die Eigenschaft, beim Erwärmen mit verd. Alkalien schön blaue Farbe anzunehmen, die beim Stehen der Lsg. schnell in Grün und zuletzt in Braungelb übergeht. Aus dem Extrakt wurde durch Bleiacetat ein Farbstoff gefällt, der sich als *Morin*, $C_{15}H_{10}O_7$, erwies und mit dem Morin aus Gelbholz identisch ist. Aus dem Filtrat vom Bleiniederschlage wurden farblose Krystalle gewonnen, die bei 200° dunkel werden u. sich bei 250° schnell zersetzen. Die Zus. entspricht den Formeln $C_{18}H_{16}O_7$ oder $C_{15}H_{12}O_6$. Beim Erwärmen mit verd. Alkalien giebt die Verb. ebenso wie der Extrakt des Holzes Blaufärbung, die bei längerem Stehen in Grün und Braun übergeht. Der Körper wird wegen dieser Rk., und weil er ebenso wie das Maclurin des Gelbholzes ein Begleiter des Morins ist, *Cyanomaclurin* genannt. Er findet sich nicht im Gelbholz und Maclurin

nicht im Extrakt von Artocarpus integrifolia enthalten. Cyanomaclurin ist kein Glyid. Es enthält keine Methoxylgruppe. Beim Schm. des Cyanomaclurins mit Ätzkali steht ein Körper vom F. 208—209°, der wahrscheinlich mit *Cresorcincarbonsäure* ethyldihydroxylbenzoës., $COOH : OH : OH : CH_3 = 1 : 2 : 4 : 5$) identisch ist. Mit zobenzolsulfat giebt Cyanomaclurin eine Verb. der wahrscheinlichsten Formel $H_{10}O_6(C_6H_5N_2)_2$; sie bildet scharlachrote, glänzende Krystalle, ist wenig l. in A., hter l. als das Maclurinderivat in den übrigen Lösungsmitteln und färbt ungete Wolle und Seide aus schwach saurem Bade orangegelb. Die Färbung durch Extrakt des Holzes ist der durch Gelbholzextrakt ähnlich, wiewohl der Extrakt das hellere Morin als Farbstoff enthält. Es ist wahrscheinlich, dafs die braunen setzungsprodd. des Cyanomaclurins, die sich beim Färbeprozefs bilden, an dem benton beteiligt sind. (J. Amer. Chem. Soc. **67**. 937—44. September. Yorke College.) BODLÄNDER.

Julius Stoklasa, *Chemische Untersuchungen auf dem Gebiete der Phytopathologie.* schädlichen Wirkungen der Rübennematoden (Heterodera Schachtii) auf die ben zeigt sich in Folgendem: Die Durchschnittsgewichte bei Rüben, welche von Heterodera heimgesucht waren, betrugen: Blätter 58 g, Wurzel 184 g, Zuckeralt 8,4%, hingegen bei gesunden Rüben: Blätter 210 g, Wurzel 530 g, Zuckeralt 14,9%. Gewicht und Zus. der Rüben eines anderen Ackers in einem anderen re waren: Gewicht der Blätter: 363 g gesund; 104 g krank; der Wurzel: 703 g und, 276 g krank. Analyse der Blätter in der Trockensubstanz:

	Aus gesunder Rübe. Prozente	Aus kranker Rübe. Prozente
in Form von Eiweifs	1,05	0,53
in Form von Asparagin (Glutamin)	0,29	0,64
in Form von verschiedenen Amidsubstanzen	0,97	0,91
im Nd. durch Phosphorwolframsäure	0,43	0,36
cithin	1,12	0,52
llulose	25,83	36,99
ccharose	4,07	1,73
xose (als Glucose berechnet)	3,19	2,01
xalsäure, in H_2O löslich	2,04	6,03
xalsäure, in H_2O unlöslich	3,92	0,89
einasche	22,14	10,07

Analyse der Asche derselben:

	Aus gesunden Rüben. Prozente	Aus kranken Rüben. Prozente
P_2O_5	8,05	8,17
SiO_2	17,31	16,03
SO_3	9,14	10,60
K_2O	17,71	13,04
Na_2O	10,15	15,05
MgO	9,27	10,98
CaO	23,16	19,92
Fe_2O_3	4,03	4,37

Während das Verhältnis der einzelnen Aschenbestandteile wenig variiert, ist der halt der Rübenblätter an demselben sehr verschieden. So wird in den kranken flanzen die Oxalsäure nicht durch Kalk gebunden.

Analyse der Wurzeln in der Trockensubstanz:

	Aus gesunden Rüben. Prozente	Aus kranken Rüben. Prozente
N in Form von Eiweifsstoffen	0,68	0,42
N in Form von Asparagin (Glutamin)	0,29	0,44
N in Form von verschiedenen Amidsubstanzen	0,38	0,12
N im Nd. der Phosphorwolframsäure	0,19	0,35
Saccharose	71,84	53,67
Lecithin	0,43	0,32
Oxalsäure, in KO löslich	0,07	0,11
Oxalsäure, in KO unlöslich	0,04	0,09
Reinasche	5,04	3,02

Analysen der Asche der Wurzeln:

	Aus gesunden Rüben. Prozente	Aus kranken Rüben. Prozente
P_2O_5	15,04	14,68
SiO_2	2,03	2,16
SO_3	12,00	13,02
K_2O	40,91	30,13
Na_2O	13,33	22,74
MgO	7,95	7,26
CaO	7,96	6,03
Fe_2O_3	1,14	1,51

In der kranken Rübe ist also der Natrongehalt auf Kosten des Kaligehaltes vermehrt. Die mit den Weibchen der Heterodera behafteten Wurzelästchen vermögen nicht die notwendige Menge anorganischer Nährsubstanzen aufzusaugen. Ein Grund für den geringeren Gehalt der kranken Rüben an Saccharose liegt in dem Vorhandensein nicht an Kalk gebundener Oxalsäure, welche das Mesophyllgewebe, in dem die Bildung von Saccharose erfolgt, schädigt. (Ztschr. Physiol. Chem. **21**. 78—86. 25/7. [10/6.] Prag. Böhm. techn. Hochsch.) SIEGFRIED.

H. Beckurts und **F. Oelze**, *Zur Kenntnis des Hirschtalgs.* Dasselbe zeigt bemerkenswerte Unterschiede vom Rinder- und Hammeltalg:

	F. Grade	E. Grade	F. der Fettss. Grade	Jodzahl	Refraktion bei 40°
Hirschtalg	49—49,5	48	49,5	**19,8—20,8**	44,5
Rindertalg	43—44,5	37	44,5—46	38	45
Hammeltalg	44—45,5	32—36	45—47	36	46

(Arch. der Pharm. **233**. 429—30. 10/9. [13/6.] Braunschweig. Techn. Hochsch.) v. SODEN.

C. F. Cross, **E. J. Bevan** u. **Claud Smith**, *Über die Frage nach dem Ursprung ungesättigter Verbindungen in der Pflanze.* Vff. bestimmen im Gerstenstroh die Mengen von Furfurol und flüchtiger S., berechnet als Essigs., welche sich bei der Destillation mit H_2SO_4 von verschiedenen Konzentrationen bilden, und ebenso Furfurol, Essigs. und Ameisens., welche sich bei ähnlichen Destillationen mit schwedischem Filtrierpapier, Espartocellulose, gebleichter Baumwolle, Jutecellulose und

Buchencellulose bilden, und ziehen aus den gewonnenen Zahlen Schlüsse, die sich auf die Physiologie der Pflanze beziehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1940—45. 16/9. [29/7.].) FROMM.

H. Weiske, *Vergleichende Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Knochen, Zähne etc. wilder und zahmer Kaninchen.* Die Knochen der wilden Kaninchen haben nach den Analysen des Vfs. einen höheren Gehalt an Kohlens. u. Kalk, als die der zahmen, was indessen zum Teil auf das vielleicht höhere Alter der zur Unters. verwendeten Tiere zu schieben ist. Die Unterschiede in der Zus. der Zähne sind sehr gering, wollte man dieselben gelten lassen, so wären die Zähne der wilden Kaninchen gegenüber denen der zahmen mineralstoffärmer. (Landw. Ver.-Stat. **46**. 233—38. Breslau. Tierchem. Instit. d. Univ.) HAEFCKE.

Fred. J. Smale, *Beiträge zur Kenntnis der Lösungsbedingungen der Harnsäure im Harne.* Vf. hat die Löslichkeit der Harns. bei verschiedenen Temperaturen in W. und den wss. Lsgg. von Chlornatrium, Harnstoff, Dinatriumphosphat, Mononatriumphosphat und einem Gemenge dieser Lsgg., welche dem menschlichen Harne entsprechen, bestimmt. Die Lsgg. wurden in einem Schüttelapparat, welcher sich in einem Thermostaten befand, hergestellt.

Bei 40° löst sich 1 Teil Harns. in 2400 Teilen W. (die Löslichkeit ist also wesentlich gröfser, als bisher gefunden). Nach der Methode von SALKOWSKI u. LUDWIG wurden stets niedrigere Werte bei der Bestimmung der Harns. aus ihrer wss. Lsg. erhalten, als durch Ausfällen mit Salzs. In Chlornatriumlsgg. ist die Löslichkeit eine geringere. Es wurden gefunden:

Temperatur. Grade	Gehalt an NaCl. Prozente	Harnsäure in 100 ccm von LUDWIG-SALKOWSKI. Kubikzentimeter
38	0,2	0,0332
38,5	0,5	0,0211
39	0,8	0,0207
39	1	0,0182
38,5	2	0,0161
38,5	3	0,0151

Durch Ausfällung mit Salzs. wurden hier niedrigere Werte erhalten. Harnstofflsg. von 0,8% Harnstoff lösl. bei 36° 0,0555 g Harnsäure, solche von 1,0% bei 36° 0,0935 g in 100 ccm. Die Fällbarkeit der Harns. durch Salzs. ist durch die Ggw. von Harnstoff vermindert; die Methode LUDWIG-SALKOWSKI giebt noch niedrigere Werte, als die der Fällung mit Salzs. In Lsgg. von Dinatriumphosphat wurden folgende Löslichkeiten gefunden:

Temperatur. Grade	Gehalt an Na_2HPO_4. Prozente	Gramm Harnsäure in 100 ccm	
		von LUDWIG-SALKOWSKI	durch Fällung mit Salzsäure
36	0,1	0,1219	0,1424
37,5	0,2	0,1367	0,0929
38	0,5	0,4625	0,4375

Bei einem Phosphatgehalte von 0,8% schied sich ein *Doppelsalz der Phosphorsäure u. Harnsäure* in voluminösen Flocken aus, welches sich zu kleinen, glänzenden Tafeln krystallisieren liefs.

In Mononatriumphosphat war die Löslichkeit der Harnsäure eine viel geringere, als in Wasser.

In einer Lsg., welche auf 100 ccm W. dem Harne entsprechend enthielt: 2,2 g Harnstoff, 0,5 g NaCl, 0,09 g NaH_2PO_4 und 0,12 g Na_2HPO_4 löste sich nach der Methode Ludwig-Salkowski gefunden: 0,1005 g; durch Fällung mit Salzs. gef.: 0,0904 g Harns.

Vf. glaubt, daſs im Harne mehr Harns. gel. ist, als selbst nach der Silbermethode gefunden wird, da ein Teil durch Harnstoff in Lsg. gehalten wird. (Centr.-Bl. f. Physiol. **9**. 385—90. 7/9. [20/8.] Göttingen. Physiol. Inst.) Siegfried.

Victor Lieblein, *Über die Bestimmung der Acidität des Harnes.* Die polemische Abhandlung wendet sich gegen die von Freund u. Töpfer (**95**. I. 1158). (Ztschr. Physiol. Chem. **21**. 97—108. 25/7. [22/6.] Prag. Medizinisch-chemisches Labor. der deutschen Univ.) Siegfried.

B. Anselm, *Über den Eisengehalt der Milch.* Drei Analysen von reiner Milch zeigten, daſs ihr Eisengehalt ein auſserordentlich geringer ist. Derselbe betrug bei Probe I 1,03 mg, bei II 0,99 mg, bei III 0,87 mg Fe pro Liter. (Verhandl. physik.-med. Ges. Würzburg **28**. Nr. 6; Centralbl. f. inn. Med. **16**. 880.) Proskauer.

Augusto Pizzi, *Untersuchungen über die Genesis der Glyceride flüchtiger Fettsäuren im Fett der Milch* (vgl. **94**. II. 848). Die Wollny'sche Zahl für das Fett des Euters einer Kuh, welche gerade keine Milch sezerniert, findet Vf. zu 0,66—0,77, während dieselbe Zahl für ein solches Fett nach einer künstlichen Verdauung 5,17 beträgt. Demnach wirkt die künstliche Verdauung ebenso wie die fettige Degeneration der Drüsenzelle, d. h. unter Bildung von Glyceriden flüchtiger Fettss. — Die Wollny'sche Zahl für das Colostrum gleich nach der Geburt ist klein, steigt aber rasch, um in wenigen Tagen ein Maximum zu erreichen, von welchem sie wieder auf die Normalzahl zurückkommt. — Die Wollny'sche Zahl für das Fett der Milch einer Hündin, welche nur mit Pflanzenkost ernährt wird, beträgt 1,375, während sie 1,21 bei einer mit Fleisch ernährten Hündin beträgt. Demnach ist Rasse und Art des Tieres mehr von Einfluſs auf die Bildung der Glyceride flüchtiger Fettss., als die Nahrung. — Der Gehalt an flüchtigen Fettss. in frischen Kräutern ist höher, als der im Heu dieser Kräuter. — Vf. zieht eine Reihe von physiologischen Schlüssen aus diesen chemischen Thatsachen. (Staz. sperim. agric. ital. **28**. 530—41. [15/8.] Reggio-Emilia.) Fromm.

Immanuel Munk, *Über das Vorkommen von Rhodankalium im Mundspeichel.* Gegenüber der gelegentlich des Nachweises der Sulfocyansäure im Magensafte von Nencki (**95**. II. 144) gemachten Angabe, daſs der Mundspeichel des Hundes Rhodankalium enthielt, berichtet Vf., daſs nach seinen Verss. der Mundspeichel des Hundes frei von Rhodankalium wäre, wie er bereits in seinem Lehrbuch der Physiologie der Menschen und Säugetiere, zweite Aufl. Berlin 1888 und dritte Aufl. 1892 mitgeteilt habe. (Pflüger's Arch. **61**. 620—22. 25/9. Berlin.) Siegfried.

Augustin Wróblewski, *Zur Kenntnis des Pepsins.* Die aus Kinder-, Hunde- u. Schweinemagen dargestellten Pepsinlsgg. wirken bei Ggw. verschiedener SS. in verschiedenem Maſse verdauend auf Eiweiſs, deshalb sind verschiedene Pepsinfermente anzunehmen. — Die SS.: Phosphors., Oxals., Salzs., Weins., Milchs., Paramilchs., Citronens., Ameisens., Äpfels., Salpeters., Schwefels. und Essigs. wirken nicht entsprechend ihrer Stärke die Pepsinverdauung befördernd. Am besten wirkt Oxals., nach ihr kommt erst die Salzsäure.

Die verdauungshemmende Wirkung des Kaffees und Thees ist durch die Ggw. von Gerbs. verursacht, während Caffeïn sowohl die Pepsin- als Trypsinverdauung

etwas befördert. Die Chlorhydrate des Caffeïns, Theobromins u. Codeïns befördern, die des Coniins, Chinins, Strychnins u. Narceïns hemmen die Verdauung. Als freie Basen hemmen sie Veratrin, Morphin, Coniin, Atropin, befördern sie Codeïn, Theobromin, Caffeïn. — Vf. bediente sich mit Vorteil des Kuhcaseïns neben Fibrin und koaguliertem Eiweifs als Verdauungsobjekt bei der peptischen Verdauung. (Ztschr. Physiol. Chem. **21**. 1—18. 25/7. [1/5.] Krakau. I. Chem. Univ.-Lab.) SIEGFRIED.

A. Wicke und **H. Weiske**, *Über den Einfluſs einer Fett-, resp. Stärkebeigabe auf die Ausnutzung der Nährstoffe, sowie auf den Stickstoffumsatz und -ansatz im tierischen Organismus.* Die Stoffwechselverss. an zwei Hammeln ergaben, daſs durch Fett- oder Stärkezusatz der Stickstoffumsatz erheblich vermindert wird, und zwar kamen 100 g Fett in ihrer eiweifssparenden Wirkung 158 g (beziehentlich 190 g) Stärke gleich. Hingegen wurde die Ausnutzung der Proteïnstoffe durch Stärkebeigabe vermindert, denn die Menge und der Stickstoffgehalt des trockenen Kotes waren vermehrt. Da 1 g Olivenöl 9455, 1 g Stärke nur 4479 Cal. liefern, war die den N-Umsatz vermindernde, den Fleischansatz vermehrende Wirkung der Stärke wesentlich gröſser, als die des Fettes, aber nur dann, wenn die beigegebene Stärke die Ausnutzung der im Futter enthaltenen Eiweifskörper nicht zu stark beeinträchtigte. (Ztschr. Physiol. Chem. **21**. 42—67. 25/7. [29/5.] Breslau. Tierchem. Inst. d. Univ.) SIEGFRIED.

W. Sandmeyer, *Über die Ausnutzung des Paranucleïns im tierischen Organismus.* Die Frage, ob Paranucleïn ebenso, wie Nucleïne vom Organismus resorbiert werden, entscheidet Vf. in bejahendem Sinne, indem er zeigt, daſs Paranucleïn, aus Kuhcaseïn durch Pepsinverdauung dargestellt, als Natronverb. einer Hündin durch die Sonde in den Magen eingeführt, die Phosphorsäureausscheidung durch den Harn wesentlich vermehrt (um mehr als $^1/_3$ des mit dem Nucleïn eingeführten Phosphors). Die verwendete Lsg. des Paranucleïns enthielt nur Spuren anorganischen Phosphors. (Ztschr. f. Physiol. **21**. 87—89. 25/7. [20/6.] Marburg. Physiol. Inst.) SIEGFRIED.

Fr. Schenck, *Kritische Bemerkungen zu Seegen's Abhandlung: „Muskelarbeit und Glykogenverbrauch* (**95**. II. 233). Vf. hält SEEGEN vor, daſs in dessen Verss. die Arbeitsleistung nicht den maximalen Wert erreiche, weil die Belastung des Muskels bis zu einer gewissen Grenze mit zunehmender Belastung steige, u. weil der maximale Nutzeffekt der Arbeitsleistung des Muskels nicht durch einfaches Heben eines Gewichtes erzielt werde, sondern nur, wenn der Muskel während des Hubes entlastet werde oder träge Massen schleudere. Ferner habe SEEGEN beim Tetanisieren den Muskel zu lange gereizt, wodurch ebenfalls viel zu kleine Werte für den Nutzeffekt der Arbeit erhalten würden.

Zweitens sei der Beweis nicht erbracht, daſs das verschwundene Glykogen oxydiert sei; ja SEEGEN gäbe selbst zu, daſs vielleicht ein Teil des Glykogens nur in Zucker gespalten, aber nicht oxydiert sei. Wie könne ferner solcher durch Spaltung des Glykogens hervorgehender Zucker andere Funktionen verrichten (nach SEEGEN Wärme erzeugen), als der mit ihm identische Blutzucker (welcher nach SEEGEN zur Arbeitsleistung vom Muskel verwendet wird)?

Vf. schlieſst sich der Hypothese PFLÜGER's an, daſs Kohlehydrate nur mittelbar als Kraftquelle des Muskels funktionieren können, indem sie zum Aufbau des „organisierten" Eiweifses, welches allein direkt in Arbeit umgesetzt werden kann, dienen. (PFLÜGER's Arch. **61**. 535—43. 21/9.) SIEGFRIED.

Immanuel Munck, *Nachtrag zu den „Beiträgen zur Stoffwechsellehre".* In dem ersten Abschnitte der angeführten Abhandlung (**94**. II. 1051), welcher „Über die obere Grenze für den Ersatz des Nahrungseiweifses durch Leimstoffe" handelt, hatte Vf. auf Grund der mitgeteilten Resultate die Ansicht ausgesprochen, daſs jeder

Wechsel der Nahrung zunächst ein Ansteigen der N-Ausfuhr bewirke, bis dann allmählich der N-Umsatz sich der N-Einfuhr anpafst. Vf. sieht jetzt als Grund der beim Wechsel der Nahrung beobachteten N-Mehrausscheidung die Resorption von Stickstoff aus den zur Abgrenzung verwendeten Knochen an.

Im fünften Abschnitt hatte Vf. ausgeführt, dafs eine Fettbildung aus Eiweifs im tierischen Körper bis jetzt noch nicht nachgewiesen sei. Der hiergegen sprechende Vers. E. Voit's (Münch. med. Wchschr. **1892**. 460), welcher zeigte, dafs ein 23 kg schwerer Hund nach ausschliefslicher Fütterung von ausgewaschenem Fleische 30,65 g C angesetzt hatte, welche nach Voit 134 g Glykogen entsprechen, eine für das Tier unmögliche Menge, so dafs ein Ansatz von Fett anzunehmen war, wird dadurch bedeutungslos, dafs Voit einen erheblichen Rechnungsfehler begangen hat, indem 30,65 g C nicht 134 g, sondern nur 69 g Glykogen entsprechen. Diese Menge aber konnte der Hund mit Leichtigkeit allein in der Leber ansammeln.

Hieran schliefst Vf. eine Polemik über das Kostmafs der Menschen, die hauptsächlich gegen Prausnitz gerichtet ist. (Pflüger's Arch. **61**. 607—19. 25/9. Berlin.)

Siegfried.

E. Roos, *Über die Einwirkung der Schilddrüse auf den Stoffwechsel nebst Vorversuchen über die Art der wirksamen Substanz in derselben.* I. Teil. Ein einjähriger mittelgrofser Hund wurde auf Stickstoffgleichgewicht gebracht. Darauf wurde die Stickstoff-, Chlornatrium- u. Phosphorsäureausscheidung bestimmt, u. zwar I. vor Beginn des Vers., II. nach Eingabe trockener Thyreoidea, III. nach völliger Exstirpation der Schildrüse ohne Verfütterung von Schilddrüse, bezw. sehr wenig derselben, IV. desgleichen bei Verfütterung von Schilddrüsen. Es wurde gefunden: In den ersten zehn Tagen vor Beginn der Thyreoideafütterung durchschnittlich: N = 3,038 g, NaCl = 0,907 g, P_2O_5 = 0,663 g. Nach Eingabe von 3 g trockener (Schafs-) Thyreoidea pro die: N = 3,801 g, NaCl = 1,122 g, P_2O_5 = 0,739 g. Nach einer längeren Pause, als die N- und P_2O_5-Ausscheidung wieder ziemlich konstant wurde, war N = 3,394 g, NaCl = 0,968 g, P_2O_5 = 0,733 g. Nach Verabreichung von 6 g trockener Thyreoidea in den nächsten fünf Tagen war N = 4,146 g, NaCl = 1,192 g, P_2O_5 = 0,845 g. Die Harnmenge steigt wesentlich nach Verfütterung von Schilddrüse und sinkt darauf jäh ab. Nach einer weiteren längeren Pause betrug die Ausscheidung: N = 3,318 g, NaCl = 1,046 g, P_2O_5 = 0,746 g. Dieselbe wurde nach Totalexstirpation der Schilddrüse: N = 3,606 g, NaCl = 0,419 g, P_2O_5 = 0,421 g. Wegen schwerer Tetanie wurde 1 g Thyreoidea gefüttert. Am folgenden Tage wurde gefunden: N = 5,351 g, NaCl = 1,431 g, P_2O_5 = 0,809 g. An den nächsten vier Tagen erhielt der Hund je 0,24 g Thyreoidea. Es betrug: N = 3,589 g, NaCl = 1,197 g P_2O_5 = 0,435 g. Nach Verfütterung von 6 g Thyreoidea war an den folgenden fünf Tagen durchschnittlich: N = 4,498 g, NaCl = 1,286 g, P_2O_5 = 0,682 g. Die Verfütterung der Schilddrüse bewirkt also eine erhebliche Mehrausscheidung von Stickstoff, Chlornatrium und Phosphor. Da jedoch die starke Gewichtsabnahme des Versuchstieres allein aus der vermehrten N-Ausscheidung nicht zu erklären ist, mufs man ferner annehmen, dafs die Schilddrüsensubstanz auch das Fettgewebe zersetzt.

II. Teil. Folgende Verss. wurden angestellt, um über die Art der wirksamen Substanz der Thyreoidea Aufschlufs zu erhalten. Als Reagens auf dieselbe wurden kropfkranke benutzt, da erfahrungsgemäfs bei den meisten Strumen eine deutliche Abnahme auf das Mittel eintritt. I. Getrocknete Thyreoidea wurde mit 5%ig. Salzs. verrieben und 20 Min. stehen gelassen. Nach Neutralisation mit Natriumcarbonat, Eindampfen auf dem Wasserbade u. Trocknen über Schwefels. war die M. wirksam. II. Ebenso mit 10%ig. Salzs. behandelte Substanz war ebenfalls wirksam. III. 16 g frische, zerkleinerte Drüse wurden 12 Stunden mit W. digeriert. Nach Aufkochen

und Filtrieren wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand erwies sich als wirksam.

Aus den Verss. geht hervor, daſs die wirksame Substanz in W. l., aber kein Enzym ist, wie vielfach angenommen worden ist. (Ztschr. f. Physiol. **21**. 19—41. 25/7. [10/5.] Freiburg i. Br. Lab. von Prof. BAUMANN.) SIEGFRIED.

J. G. Rey, *Weitere klinische Untersuchungen über Resorption und Ausscheidung des Kalkes.* Vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung der RÜDEL'schen Mitteilungen (**94**. I. 83. 84). Vf. fand, daſs die Kalkausscheidung nicht nur durch die Nieren, sondern in viel höherem Maſse durch die Schleimhaut des Darmes, u. zwar des Dickdarmes von statten geht, wobei das Verhältnis der Ausscheidungsgröſse durch den letzteren zu derjenigen durch die Nieren immerhin mit solcher Konstanz festgehalten zu werden scheint, daſs ein Schluſs aus der Harnkalkmenge auf die gesamte ausgeschiedene Kalkmenge und damit auch auf die Kalkresorption erlaubt ist.

Die Versuche an rachitischen Kindern bestätigten, daſs bei der Rachitis eine Störung der Kalkresorption vom Darme aus nicht besteht, daſs mithin eine veränderte Kalkresorption nicht die Ursache der Krankheit sein kann. Darreichung von Phosphorleberthran (1 : 100) steigert den Kalkgehalt des Urins erheblich u. scheint demnach die Kalkresorption vom Darmkanal aus zu begünstigen.

Bei einer osteomalacischen Wöchnerin fand sich ein starkes Heruntergehen der anfangs hohen Urinkalkziffer bis auf $^1/_{10}$ am zwölften Tage, während bei zwei gesunden Wöchnerinnen der Urinkalk nur unerheblich sank. Möglicherweise hängt die erstere Erscheinung mit den Heilungsvorgängen der Osteomalacie zusammen. (Dtsch. med. Wchschr. **21**. 569—72. Aachen. Univ.-Kinderklin. Heidelberg.) PROSK.

F. Tangl und **Vaughan Harley**, *Beitrag zur Physiologie des Blutzuckers.* SLOSSE hat nachgewiesen, daſs durch Unterbindung der drei Darmarterien die Funktionen der Leber in hohem Grade gestört werden, da die im Harn ausgeschiedenen Harnstoffmengen wesentlich verringert werden (DU BOIS-RAYMOND's Arch. 1890. 482), und die Leber arm an Glykogen wird (das. Suppl. 162). Wenn nun die Zuckerbildung eine Funktion der Leber ist, muſste durch Unterbindung der drei Darmarterien der Zuckergehalt des Blutes herabsinken, was zu zeigen Gegenstand der an Hunden angestellten Verss. der Vff. war.

Der Zucker wurde im Blute nach ALLIHN bestimmt, nachdem die Eiweiſskörper durch A. gefällt waren. Thatsächlich sank der Zuckergehalt des Blutes durch die Unterbindung der Darmarterien wesentlich in fünf Verss.: 1. von 0,05% auf 0,004%, 2. von 0,145% auf 0,059%, 3. von 0,032% auf 0,007%, 4. von 0,042% auf 0,024%, 5. von 0,044% auf 0,015%.

Entgegen den Beobachtungen von SLOSSE fanden Vff. die Temperatur im Rectum nach der Unterbindung im comatösen Zustand des Tieres 32,8—26,6°. (PFLÜGER's Arch. **61**. 551—59. 25/9. Budapest. Physiolog. Inst. d. tierärztl. Akad.) SIEGFRIED.

Kunkel und **B. Anselm**, *Blutbildung aus anorganischem Eisen.* Um zur Lsg. der Frage, ob anorganisches Eisen resorbiert wird, beizutragen, wurden von jungen Hunden desselben Wurfes, welche 2 Wochen mit Kuhmilch als eisenarmer Nahrung gefüttert waren, in 7 Aderlässen mehr Blut entzogen, als sie ursprünglich besessen hatten, und der eine Hund nur mit Milch, der andere unter Zusatz von Eisenalbuminat gefüttert. Hund A wog 2000, Hund B 2300 g. Beide erhielten täglich 750 g Milch, welche 0,75 mg Fe enthielten. A erhielt zur Milch 1,1 g von Liquor ferri albuminati, welche 4,4 mg Fe entsprechen. B wurde deutlich anämisch, A nicht. Vom 3. Mai bis 21. Juni, an welchem Tage beide Hunde getötet wurden, hatte A (mit Eisen gefüttert) ein Körpergewicht von 3150 g, B (ohne Eisen gefüttert) ein solches von 3300 g. Beide hatten fast gleichmäſsig zugenommen.

Die Organe hatten folgende Gewichte und enthielten folgende Mengen Fe_2O_3: von Hund A: Leber 133,8 g, Fe_2O_3: 0,0317 g, Milz 7,2 g, Fe_2O_3: 0,0043 g, Nieren 27 g, Fe_2O_3: 0,0025 g. Von Hund B: Leber 151,2 g, Fe_2O_3: 0,0043 g, Milz 7,3 g, Fe_2O_3: 0,0013 g, Nieren 30,2 g, Fe_2O_3: 0,0014 g.

Die Verss. ergeben also, dafs Eisen des Eisenalbuminates resorbierbar ist. (Pflüger's Arch. **61**. 595—606. 25/9. Würzburg.) Siegfried.

Valerio Lusini, *Über die biologische Wirkung der Ureïde mit Beziehung auf ihre chemische Konstitution. I. Alloxan, Alloxantin und Parabansäure* (Forts. von S. 727). Die *Parabansäure* wirkt physiologisch sowohl auf Kaltblüter wie auf Mammiferen, und zwar hauptsächlich auf das cerebrospinale Zentrum. Sie vermindert bei Fröschen die Hautsekretion und vermehrt in der ersten Periode ihrer Wirksamkeit die Reflexe; es treten tetanische Konvulsionen ein. In der zweiten Wirksamkeitsperiode werden die Reflexe vermindert. Die Parabans. hebt die Kraft des Herzmuskels auf. Auch bei Kaninchen lassen sich bei der Wirksamkeit der Parabans. zwei Perioden unterscheiden. Die Parabans. vermehrt die Kontraktilität der Muskeln und die Erregbarkeit der Nerven. Die Parabans. hat keinen Einfluſs auf Haut und Gewebe u. übt keine reduzierende Wirkungen auf das Blut aus. Wenige Stunden nach ihrer Darreichung per os erscheint die Parabans. in Spuren im Harne wieder. Oxalurs. enthält solcher Harn nicht. Vf. glaubt daher, dafs die Parabans. zuletzt in Harnstoff und Oxals. durch den Tierkörper zerlegt wird. — Schlüsse: Alloxan und Alloxantin greifen Haut und Gewebe an; Parabans. nicht. Alle drei Verbb. reagieren auf das Cerebrospinalzentrum. Alle drei zeigen eine ähnliche biologische Wirkung, welche durch Zweiteilung charakterisiert ist, Erregung und dann Paralyse. Die Toxizität vermindert sich von Alloxan bis zur Parabans. Alloxantin wirkt auf Kaninchen nicht giftig. Alle drei Verbb. halten das Herz zuletzt in Diastole fest. Alloxantin hat zum Unterschied von den anderen Verbb. reduzierende Wirkung auf das Hämoglobin des Blutes. Alloxan und Alloxantin erregen das Nervenmuskelsystem, die Parabans. vernichtet die Kontraktizität der Muskeln und die Erregbarkeit der Nerven sehr rasch. Die Gruppe $CO<^{NH}_{NH}$ erregt zuerst die Nervenzentren u. deprimiert sie darauf, Vf. glaubt nicht, dafs diese Wirkung der Gruppe $NH<^{CO}_{CO}$ zukommt, da Verbb., welche die erstgenannte Gruppe nicht enthalten, wohl aber die letztgenannte, diese Erscheinungen nicht zeigen. Die ketonartige Gruppe CO scheint auf das Nervensystem erregend einzuwirken; es scheint, dafs diese die Giftwirkung des Alloxans vermehrt. Die Vereinigung zweier Ureïdgruppen, wie sie im Alloxantin statthat, vermindert die Giftwirkungen. Resorption und Elimination dieser Verbb. stehen im Verhältnis zur Löslichkeit derselben. Alloxan wird im Tierkörper grofsenteils zerlegt und findet sich im Urin nur in sehr geringen Mengen als Parabans. und Alloxantin wieder. Alloxantin wird nur zum Teil zers. und findet sich im Harn als Alloxantin, Dialurs., Parabans. und Murexid. Parabans. findet sich im Harn nur in geringen Mengen als solche wieder. (Annali Chim. Farm. **22**. 385—94. September. Siena. Lab. f. exp. Pharmakol. d. Univ. Prof. C. Raimondl [1894.].) Fromm.

Antonio Curci, *Experimentaluntersuchungen über die biologische Wirksamkeit des Thalliums.* Vf. bespricht in der Einleitung kritisch die bisherigen Untersuchungen anderer Autoren über die biologischen Wirkungen des Thalliums und verspricht in der Fortsetzung Unterss. über Sitz und Mechanismus der Wirkungen, welche das Thallium speziell auf die Zirkulationsorgane ausübt. (Annali Chim. Farm. **22**. 395 bis 403. Sept. Catania. Univ.-Lab. f. exp. Pharmakologie.) Fromm.

Agrikulturchemie.

Max Gerlach, *Über das Verhalten der wasserlöslichen Phosphorsäure gegen absorbierende Bestandteile des Bodens.* Über die Einw. einiger Bodenbestandteile auf wasserlösliche P_2O_5. Vf. verwandte Lsgg. von freier Phosphorsäure, Natriumphosphat und Superphosphat. Aus diesen absorbierte mit HCl ausgekochter Thon, Torf u. Sand keine P_2O_5. $CaCO_3$, $MgCO_3$, $Fe_2(OH)_6$ u. $Al_2(OH)_6$ absorbieren stark. Die Menge der absorbierten P_2O_5 steigt innerhalb 14 Stdn. mit der Zeit. Am stärksten und schnellsten wird freie P_2O_5 absorbiert, fast ebenso die des Superphosphats, weit weniger die des Natriumsalzes. Löslichkeit der absorbierten P_2O_5. Die durch $CaCO_3$ u. $MgCO_3$ absorbierte P_2O_5 bleibt verhältnismäfsig ll., selbst nach längerer Zeit noch teilweise in W. und vollständig in kohlensäurehaltigem W. Die durch $Fe_2(OH)_6$ und $Al_2(OH)_6$ absorbierte P_2O_5 ist sofort unl. in W. u. kohlensäurehaltigem W., dagegen teilweise bis vollständig l. noch nach längerer Zeit in verd. Lsgg. organ. SS. Am schwersten l. sind die Ferriphosphate. In welche Verbb. geht die durch die Absorptionsmittel zurückgehaltene P_2O_5 über? Aus Gemischen der Sesquioxyde, deren Phosphate u. Dicalciumphosphat, die durch Einw. von Monocalciumphosphatlsg. auf genannte Absorptionsstoffe gewonnen wurden, löst kohlensäurehaltiges W. sämtlichen CaO des Dicalciumphosphats, während P_2O_5, an die Sesquioxyde gebunden, unl. zurückbleibt. Über das Verhalten der Superphosphatphosphors. im Boden. Dieselbe geht nach den Versuchen des Vfs. allmählich in schwerer lösliche Verbb. über, welche nur Eisen- u. Aluminiumphosphate sein können. (Landw. Vers.-Stat. **46**. 201—19. Posen. Landw. Vers.-Stat.) HAEFCKE.

Ch. Oberlin, *Wirkung des Schwefelkohlenstoffs auf erschöpfte Kulturböden.* Vf. machte in 18-jähriger Praxis als Generalkommissar der zur Auffindung von Reblausherden eingesetzten Kommission in Elsafs-Lothringen die Beobachtung, dafs der zur Desinfektion benutzte CS_2 auffällig günstig auf die nachfolgende Vegetation wirkt. Zur Ausrottung der Reblaus verfährt man folgendermafsen. Man schneidet auf der ganzen infizierten Fläche die Weinstöcke dicht über dem Boden ab, verbrennt sie mitsamt den Pfählen an Ort u. Stelle, stöfst unter vorläufiger Belassung der Stümpfe im Boden mit einer eisernen Stange in Abständen von 50 cm Löcher von ca. 60 cm Tiefe in den Boden, in die man ca. 50 ccm CS_2 gieſst, verstopft sie u. feuchtet endlich den Boden an zur Bildung einer die Verdunstung hindernden Kruste. Nach 2 bis 3 Wochen sind die Insekten getötet, man hebt die Wurzelstöcke aus dem Boden u. verbrennt sie an Ort und Stelle. Ein infizierter Weinberg darf erst in 10 Jahren wieder mit Wein bepflanzt werden. In der Zwischenzeit baut man allerhand Gemüse, Rüben, Getreide, Luzerne etc. Vf. konstatierte, dafs an den mit CS_2 behandelten Stellen Hafer, Luzerne, Klee, Vicia villosa und Bohnen hervorragend üppig und kräftig gedeihen gegenüber dem übrigen Teil der Felder. Eine erschöpfende Erklärung hierfür vermag Vf. nicht zu geben. Auf Grund einer Reihe ausführlich geschilderter Verss. macht Vf. folgende Vorschläge einer rationellen Erneuerung eines erschöpften Weinberges ohne Zwischenfruchtbau. Der Boden wird vorsichtig rajolt. In jede Furche streut man so viel eines schwer zersetzbaren organ. Stickstoffdüngers (Stallmist), dafs auf den Quadratmeter 36—48 g N kommen, bedeckt mit einer dünnen Schicht Erde, und desinfiziert in der angegebenen Weise mit CS_2. Wenn man im Spätherbst so verfahren ist, folgt im Frühjahr die neue Pflanzung. (BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **24**. 514—17.) HAEFCKE.

E. Marchal, *Die Bildung von Ammoniak im Erdboden durch Mikroorganismen* Die für die Aufnahme durch höhere Pflanzen notwendige Mineralisierung der organ.

Substanz zerfällt in drei Phasen: 1. Bildung von NH_3 aus organ. Substanz, 2. Bildung von Nitrit durch Oxydation des NH_3, 3. Bildung von Nitrat durch Oxydation des Nitrits. Vf. studierte die erste dieser drei Phasen, und zwar speziell die Bildung von NH_3 aus komplizierten stickstoffhaltigen Substanzen. Er wies zunächst nach, daſs im Boden ohne Mitwirkung von Mikroben überhaupt aus stickstoffhaltiger org. Substanz kein NH_3 gebildet wird. Sodann züchtete er die am häufigsten im Boden vorkommenden Bakterien (15), Hefen- u. Schimmelpilze (8) rein und bewies mit Hilfe der erhaltenen Reinkulturen, daſs die Bildung von NH_3 aus eiweiſsartigen Körpern nicht ein spezifisches Vermögen gewisser Organismen, wie die Nitrit- u. Nitratbildung, ist, sondern eine einer groſsen Anzahl von Mikroorganismen gemeinschaftliche Funktion. Hierher gehören auch die meisten pathogenen Bakterien. Quantitative Unterss. ergaben dann, daſs B. mycoides Flügge mit der Überführung von 46% des vorhandenen organischen N in Ammoniak = Stickstoff weitaus am energischsten wirkt. Die Wirkung der Schimmelpilze steht hinter der der Bakterien nicht zurück. Als stickstoffhaltiges Prüfungsmittel diente Hühnereiweiſs in sehr verd. Zustande, das durch Zusatz von Ferrosulfat unkoagulierbar gemacht war und deshalb bei 100° sterilisiert werden konnte. — Den erwähnten B. mycoides Flügge beschreibt Vf. eingehend in morphologischer und kultureller Beziehung, und anschlieſsend daran eine Reihe von Verss. über die ammoniakbildende Thätigkeit des Bacillus unter den verschiedensten Bedingungen. (Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **24**. 519—25.) Haefcke.

G. de Marneffe, *Die Verteilung der Düngemittel im Boden u. ihre Ausnutzung durch die Pflanzen.* Entgegen der bisherigen Auffassung, daſs nur dann eine möglichst ausgiebige Ausnutzung eines Düngemittels zu erzielen ist, wenn dasselbe in feinpulverigem Zustande dem Boden möglichst gleichmäſsig beigemengt werden kann, haben Schlösing (1892) und Prunet (1893) höhere Erträge erzielt, wenn sie den Dünger nicht im Boden gleichmäſsig verteilten. Schlösing benutzte zu seinen Verss. Weizen, Kartoffeln, Rüben, Bohnen, Erbsen, die er, auf 1 ha berechnet, mit 400 kg K_2SO_4, 600 kg $NaNO_3$, 600 kg Superphosphat u. 240 kg $MgSO_4$ düngte, und zwar wurde die Düngung einmal mit dem Boden bis zur Tiefe von 35 cm vollkommen vermischt, das andere Mal in kleinen, 12 cm tiefen und 15 cm von einander entfernten Furchen verteilt. Der letztere Modus lieferte die meisten Erträge. Der Boden war arm. Prunet baute auf zwei Böden in gutem Düngungszustande nur Kartoffeln. Düngung, auf 1 ha berechnet: 150 kg $NaNO_3$, 150 kg K_2SO_4 u. 300 kg Superphosphat. Eine Parzelle blieb ungedüngt, auf der zweiten wurde der Dünger gut mit dem Boden gemischt, auf der dritten wurde derselbe in einer neben der Kartoffelreihe herlaufenden Linie untergebracht. Parzelle 3 ergab den besten Ertrag an Knollen, Trockensubstanz, Proteïn und Stärke. (Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **24**. 525—26.) Haefcke.

Adolfo Casali, *Über die Veränderlichkeit in der Zusammensetzung der Superphosphate und über die Entwickelung von Fluorwasserstoffgas aus Superphosphaten und Phosphoriten.* An drei Proben von mineralischen Superphosphaten, welche in gut verschlossenen Glasgefäſsen verwahrt und mehrmals zu verschiedenen Zeiten untersucht werden, beobachtet Vf., daſs im allgemeinen mit dem Verlauf der Zeit bei diesen Superphosphaten eine Vermehrung des l. Anhydrides statthat, und daſs diese Vermehrung hauptsächlich das citratlösliche, aber auch das wasserlösliche Anhydrid betrifft. An denselben Proben beobachtet Vf. eine langsame Entw. von Fluorwasserstoff. Während die Rk. zwischen Phosphors. u. Phosphat bei der Fabrikation der Superphosphate rasch zu Ende geht, verläuft die Rk. zwischen Phosphors. und den Fluorsalzen sehr langsam. Da die entwickelte Fluors. aber giftige Wirkungen auf die Pflanzen ausübt, empfiehlt Vf., die Superphosphate ein gewisses Alter und

somit eine gewisse Reife erlangen zu lassen, bevor sie in den Handel gebracht werden. (Staz. sperim. agric. ital. **28**. 509—12. [12/8.] Bologna. Chem. Agr.-Lab.) FROMM.

Th. Pfeiffer und **E. Franke**, *Beitrag zur Frage der Verwertung elementaren Stickstoffs durch den Senf.* Vff. waren nicht in der Lage, in exakter Weise Bodenproben für die Analyse zu entnehmen, so daſs die Untersuchungsergebnisse keine unanfechtbare Stickstoffbilanz zulassen. Die Verss. führten aber ohnehin zu dem Ende, daſs der Senf nicht zu den Pflanzen gehört, die den elementaren N der Luft zu verwerten vermögen. (Landw. Vers.-Stat. **46**. 117—51. [Januar]. Jena. Landw. Vers.-Stat. u. agrikult.-chem. Lab. d. Univ.) HAEFCKE.

J. Behrens, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der Tabakpflanze.* IX. Über Mikroorganismen des Tabaks nach der Ernte. Die Mitteilungen des Vfs. erstrecken sich auf die Vorgänge, die sich in Tabak abspielen, welcher der Selbsterhitzung überlassen ist; auf das Trocknen am Dach; die Fermentation u. das „Sichreinigen"; sowie auf die bei diesen Vorgängen auftretenden Stoffwechselprozesse und die dabei beobachteten Mikroorganismen. — X. Über die Mittel zur Hebung der Qualität des Tabaks. Als solches bezeichnet Vf. in erster Linie die sorgfältigste Zucht des Aussaatmaterials. Von nicht so groſser Wichtigkeit ist die Laubbehandlung; wichtiger aber wieder die leider noch sehr unklare Düngungsfrage. (Landw. Ver.-Stat. **46**. 163—92. Karlsruhe. Landw.-botan. Vers.-Anst.) HAEFCKE.

N. Passerini, *Versuche zur Düngung des Tabaks, angestellt zu Bettolle in Valdichiana im Jahre 1894.* Durch Kulturversuche mit der Varietät Seed-leaf mit verschiedenen Düngemitteln auf gleichartigem Terrain im selben Jahre kommt Vf. zu folgenden Schlüssen. Die gröſste Ernte, bezw. das Meistgewicht wird mit stickstoffhaltigem Dünger erzielt; das Meistgewicht der Blätter mit stickstoff- und phosphorhaltigem Dünger. Einige Düngersorten vermehren die Verbrennbarkeit der Blätter, sogar bis zum drei- und vierfachen Wert, aber nicht bis zu der Höhe, welche zur Fabrikation von Cigarren nötig ist. Vf. schreibt diesen Nachteil der verwendeten Varietät Seed-leaf zu. Die Düngearten, welche hauptsächlich die Verbrennbarkeit des Tabaks fördern, sind Torf, speziell mit Harn getränkter Torf, Kaliumcarbonat, Kaliumsulfat in Gemeinschaft mit anderen Mitteln, z. B. Blut, während Phosphate und Superphosphate ungünstige Resultate hervorbringen. Der höchste Prozentgehalt an Nikotin wird produziert bei Natriumnitratdüngung, der geringste bei Ammoniumsulfatdüngung. (Staz. sperim. agric. ital. **28**. 513—29. [Mai]. Scandicci. Chem. Lab. der Agr.-Schule.) FROMM.

G. Reminolfi, *Untersuchungen über Futter von Sumpfwiesen.* Vf. untersucht Gras- u. Futterproben aus den Sumpfwiesen der Lombardei, welche zu verschiedenen Zeiten gesammelt sind, auf ihre botanische und chemische Zus. und zieht aus seinen Resultaten Schlüsse auf den Nährwert der Prodd. u. auf die Ausnutzung des Bodens. (Staz. sperim. agrarie. ital. **28**. 417—32. 3/8. [4/7.] Mailand. K. höhere Agrikulturschule.) FROMM.

A. Menozzi und **G. Appiani**, *Der heutige Stand der Pflanzenchemie und der Analyse der Futtermittel. Gehalt verschiedener Futtersorten an Pentosen und Pentosanen.* Vff. geben einen referierenden Überblick über die von anderen Autoren in den letzten Jahren gemachten Forschungen und bestimmen nach der Methode von TOLLENS u. a. (vgl. **94**. II. 82) den Gehalt verschiedener Futtersorten an Pentosen und Pentosanen. (Staz. sperim. agric. ital. **28**. 461—71. 3/8. [Juni]. Mailand. Chem. Lab. der K. höheren Ackerbauschule.) FROMM.

F. S. Marrucci, *Chemische Analyse u. theoretische Bewertung eines Nährmehls.* Vf. analysiert ein Handelsprod., welches zur Auffütterung von jungen Tieren be-

stimmt ist, und bestimmt nach den analytischen Daten dessen Geldwert. (Sperim. agric. ital. **28**. 472—74. 3/8.) Fremm.

A. Köhler, F. Barnstein und **W. Zielstorff**, *Beiträge zur Kühn'schen Methode der künstlichen Verdauung stickstoffhaltiger Futterstoffe durch Pepsinlösung.* Nach dem Kühn'schen Verf. werden 2 g des lufttrockenen, feingemahlenen Futtermittels mit 500 ccm Pepsinlsg. unter allmählichem Zusatz von HCl, bis die Verdauung am Schluſs des Versuches 1% enthält, 48 Stdn. bei Blutwärme digeriert, der Rückstand auf einem Filter von bekanntem Stickstoffgehalt gesammelt, mit W. ausgewaschen und mit A. und danach mit Ä. extrahiert. Vff. stellten fest, daſs statt des allmählichen ein zweimaliger Zusatz der HCl angängig ist, und daſs für gewöhnlich eine Entfettung der Futtermittel für die künstliche Verdauung nicht von zwingender Notwendigkeit ist. (Landw. Ver.-Stat. **46**. 193—200. Möckern. Landw. Ver.-Stat. Haenel.

Analytische Chemie.

C. Glücksmann, *Über die Methoden der quantit. Blausäurebestimmung in den offizinellen Wässern* (**94**. I. 976. 1100; II. 116. 348. 663. 672; **95**. I. 134. 273 u. 95. II. 185). Vf. fährt in der Kritik der Vielhaber'schen Methode fort, diskutiert die vielfachen Abänderungsvorschläge, welche sich auf diese Methode beziehen, und führt schlieſslich den direkten Beweis, daſs die Alkalien für sich das Benzaldehydcyanhydrin nicht momentan zu zerlegen vermögen. Daſs das Magnesiumhydroxyd dies ebenfalls nicht im stande ist, wurde schon früher ausgeführt. Setzt man jedoch Mylius-Beckert folgend, einen gröſseren Überschuſs des Hydroxydes zu, um eine vollständige Umsetzung zu erzielen, so tritt wiederum eine Reduktion des Silbersalzes ein, welche den Endpunkt der Titration störend beeinflufst. Auch eine zu große Verdünnung mit W. nach Linde ist der Erkennung des richtigen Endpunktes schädlich. Man hat also in der einen wie in der anderen Beziehung die richtige Mitte zu halten. Merkwürdig ist die Thatsache, daſs die Reduktion des Silbersalzes bei Ggw. von Kaliumchromat schneller vor sich geht, als ohne dasselbe. Dieser Indikator, so gute Dienste er bei der Titrierung neutraler Halogensalze leistet, taugt aber bei der Titrierung des offizinellen Bittermandelöl- und Kirschlorbeerwassers nach der Mohr-Vielhaber'schen Methode überhaupt keine genügende Schärfe und kann keinesfalls mit der Rhodanreaktion nach Volhard konkurrieren. Infolgedessen hält die Vielhaber'sche Methode für die Praxis wenig geeignet. Zu diesem Schluſs kommt auch Gregor, während Weis die Methode für unanfechtbar hält. Dem gegenüber muſs die auſserordentliche Einfachheit und Genauigkeit der Liebig'schen Methode hervorgehoben werden, welche denn auch in der Mehrzahl der Pharmakopöen Aufnahme gefunden hat und nach Ansicht des Vf.'s in Zukunft als eine zuverlässige Geltung haben wird. (Pharm. Post **28**. 393—96; 409—11. 1 u. S. Meyer.

A. Villiers und **M. Fayolle**, *Über den Nachweis der Borsäure.* Die zu untersuchenden Objekte, wie Weinaschen, Lebensmittel etc. werden häufig direkt in die Flamme gehalten, welche bei Ggw. von Bors. eine grüne Färbung annimmt. Diese Färbung kann jedoch durch die Anwesenheit von K, Na, Ca etc. beeinträchtigt werden, auch können geringe Mengen Cu eine ähnliche Flamme wie Borsäure hervorrufen. Diese Übelstände werden vermieden, wenn man die vollständig veraschte Substanz (bei Weinen werden 25 ccm in Arbeit genommen) mit etwas H_2SO_4 (auf 25 ccm Wein = 1 ccm H_2SO_4) befeuchtet, 3 ccm Methylalkohol zugiebt und das Gemisch so lange destilliert, bis weiſse H_2SO_4-Dämpfe auftreten. Das Destillat wird angezündet und läſst noch $^1/_{10}$ mg Bors. erkennen. Bei einiger Übung kann man aus

ität der Grünfärbung einen annähernden Schluſs auf die Menge der vorhan- Bors. machen. (Ann. d'hyg. **1895**. September; J. Pharm. Chim. [6.] **2**. 241 4. 15/9.) v. SODEN.

. **C. Boot**, *Eine Pipette für Handels- und Fabrikslaboratorien.* Diese Pipette benutzt werden, wenn man häufig dasselbe Quantum Fl. abzumessen hat, oder die Fl. vor Luftzutritt geschützt werden muſs. Das Rohr *A* (Fig. 66) steht er Vorratsflasche in Verbindung; die Fl. kann Pipette *M* bis *H* füllen. In der- Zeit entleert sich die Pipette *N* mittels *D* u. *E* bis an den Teilstrich *G*. Der in *A* muſs so groſs sein, daſs *M* in *K* überläuft und *W* entleert ist bis *G*.

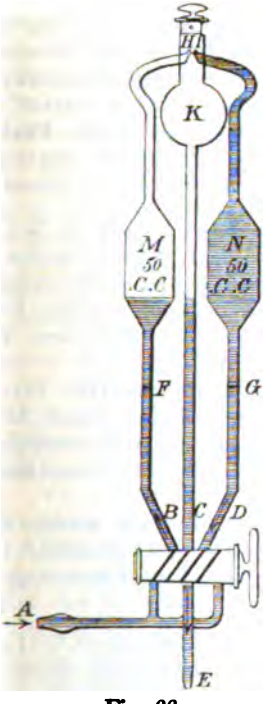


Fig. 66.

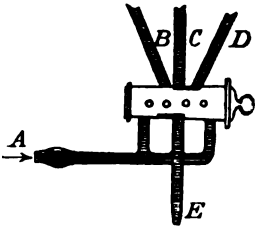


Fig. 67.

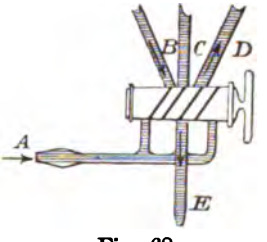


Fig. 68.

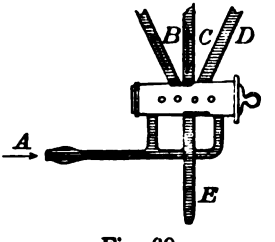


Fig. 69.

ht man nun den Hahn um 90°, so nimmt er die Stellung ein, die Fig. 67 zeigt. Fl. in *K* entleert sich von *C* nach *D* in die Pipette *V*; durch Drehen des Hahnes weitere 90° kommt er in die Fig. 68 angegebene Stellung. Die Pipette *M*, die *H* gefüllt war, entleert sich bis *F*, und *N* wird weiter angefüllt, bis die Fl. bei berläuft. Wenn man nochmals 90° weiter dreht (F. 69), kann die Fl., die durch *K* übergelaufen ist, von *K* nach *M* übertreten, und ein weiteres Drehen bringt Hahn in den ursprünglichen Stand zurück. Der Apparat ist zu beziehen von ustr. KOB & Co. Stützerbach. (Chem.-Ztg. **19**. 1683. 18/9.) MEYER.

L. de Koningh, *Nachweis u. Bestimmung von Bariumsulfat.* $BaSO_4$ ist leicht in h., konz. H_2SO_4 l. Bei Abwesenheit von Blei läfst sich dies in folgender Weise zum Nachweis derselben benutzen: Man erwärmt mit etwas konz. H_2SO_4, filtriert durch ein Asbestfilter und wäscht mit h. konz. H_2SO_4 nach. Beim Verd. fällt das $BaSO_4$ wieder quantitativ aus. Silikate werden durch konz. H_2SO_4 in der Regel nicht oder nur spurenweise gelöst. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **7**. 257. Sept.) MUHLERT.

Elizabeth A. Atkinson und **Edgar F. Smith**, *Die Trennung des Eisens vom Beryllium.* Es gelang, Eisenoxyd vollständig und frei von Beryllium aus einer verd. Lsg. der Chloride durch Nitroso-β-naphtol nach zwölfstündigem Stehen der Lsg. in der Kälte auszufällen. Uransalze, Cerosalze, Lanthanammoniumnitrat, Praseodymiumnitrat, Neodymiumnitrat, Terbium- u. Erbiumsalze, Wolframate u. Molybdate wurden durch Nitroso-β-naphtol nicht gefällt, Zirkonchlorid und Ceriammoniumnitrat fielen unvollständig. (J. Amer. Chem. Soc. **17**. 688—89. September. Univ. of Pennsylvania.) BODLÄNDER.

W. F. Hillebrand, *Warnung gegen den Gebrauch von fluorhaltigem Wasserstoffsuperoxyd bei der Titanbestimmung.* Bei der kolorimetrischen Titanbestimmung nach WELLER's Methode durch Wasserstoffsuperoxyd verhindert ein geringer Gehalt des Wasserstoffsuperoxyds an Flufssäure oder an Siliciumfluorwasserstoff, wie er in manchen Handelssorten angetroffen wird, das Auftreten der gelben Färbung vollständig oder schwächt dieselbe. (J. Amer. Chem. Soc. **17**. 718—19. September. Washington. U. S. Geolog. Survey.) BODLÄNDER.

Richard Kissling, *Mitteilungen aus der analytischen Praxis.* 1. Zur Untersuchung des Bienenwachses auf einen Gehalt an Kunstwachs nach G. BUCHNER. Vf. macht auf einen Irrtum aufmerksam, in welchen BUCHNER bei der Berechnung der bei seinem Verf. anzubringenden Korrektion verfallen ist (S. 664). Vf. glaubt, dafs Fehler von 5—10% bei Benutzung des BUCHNER'schen Verf. nicht zu vermeiden sind.

2. Ein einfaches Verfahren zur Erkennung fehlerhafter Glassorten. Zur Entscheidung, ob ein Glas genügende Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien besitzt, soll man die betreffenden Gefäfse einige Tage mit alkoh. Natronlauge in Berührung lassen; eine Trübung durch Natriumsilikat soll für die Unbrauchbarkeit des Glases beweisend sein.

3. Über die Aufbewahrung der Alkalimetalle. Für diesen Zweck hat sich nach den Erfahrungen des Vfs. ein unter dem Namen „Sicherheitsöl" im Handel vorkommendes Erdölprod. ganz besonders geeignet erwiesen. (Chem.-Ztg. **19**. 1682 bis 1683. 18/9.) MEYER.

Süss, *Bemerkungen zu Nylander's Reagens.* Die von R. GLAN (S. 694) gemachten Mitteilungen geben dem Vf. Veranlassung, darauf hinzuweisen, dafs Harns. u. Kreatinin nach HAMMARSTEN die alk. Wismutlsg. nicht beeinflussen, wohl aber gewisse gepaarte Glykuronsäuren. Hierzu gehört vielleicht auch die linksdrehende gepaarte Verb., die M. und A. JOLLES nach dem Einnehmen von Benzosol im Harn fanden. — Die Bezeichnung „NYLANDER's Reagens" wird in den letzten Jahren nicht ganz richtig gebraucht, die Reduktionsprobe selbst heifst die „BÖTTGER-ALMÉN'sche", zu welcher das geeignetste Reagens nach den Angaben von ALMÉN, die durch NYLANDER nur unbedeutend abgeändert wurden, hergestellt wird. Korrekt müfste man also sagen: „ALMÉN-NYLANDER'sches Reagens". (Pharm. Centr.-H. **36**. 522.) PROSK.

B. Kraft, *Vorläufige Nachricht über das Verhalten des Chinins in Gegenwart von Caffeïn oder von Antipyrin bei Ausführung der Thalleïochinreaktion.* Es wird

mitgeteilt, daſs die Thalleïochinrk. nicht eintritt, wenn auf 2 Tle. Chinin 3 Tle. Caffeïn, oder wenn auf 1 Tl. Chinin 3 Tle. Antipyrin kommen. Auch das Chinidin verhält sich dem Antipyrin und dem Caffeïn gegenüber ähnlich wie das Chinin. (Pharm. Post **28**. 409. 8/9.) MEYER.

David Wesson, *Die Prüfung des Schweinefettes auf Beimengungen.* Viele Sorten reinen Schweinefettes geben mit alkoh. Silbernitratlsg. eine Färbung; dieselbe tritt aber nicht auf, wenn man das Fett vor der Behandlung mit der Silberlsg. mit 2%ig. HNO_3 wäscht. Die Rk. des Baumwollsamenöls mit Silberlsg. wird durch das Waschen mit verd. HNO_3 nicht beeinträchtigt. — Der Vf. bespricht an der Hand seiner Erfahrungen u. der Litteratur ferner die Schwefelsäureprobe, die physikalischen Untersuchungsmethoden, namentlich betreffend D., Brechungsindex, F., E. des neutralen Fettes, E. der Fettss., ferner die Jodabsorption des unverseiften Fettes und die der fl. Fettss. (J. Amer. Chem. Soc. **17**. 123—35. September.) BODLÄNDER.

H. Vogel, *Über die Prüfung des Schweineschmalzes.* Das Schweineschmalz wird häufig mit einem Gemisch von Baumwollsamenöl und Rindstalg verfälscht. Aus letzteren beiden Substanzen lassen sich Gemische herstellen, welche bezüglich des Erstarrungspunktes, der Ablenkung am Oleorefraktor und der HÜBL'schen Jodzahl ähnliche Eigenschaften wie reines Schmalz zeigen. Die sichersten Resultate erhält man bei Unters. der isolierten flüssigen Fettsäure des fraglichen Schmalzes allein. 50 g des zu prüfenden Schmalzes werden verseift, die erhaltene Sodaseife wird mit HCl zerlegt und die ausgeschiedenen, mit lauem W. gewaschenen Fettss. mit 250 g CS_2 und 8—10 g Zinkoxyd tüchtig geschüttelt. Die Zn-Salze der festen Fettsäure scheiden sich aus, die der flüssigen Fetts. bleiben in Lsg. Letztere wird filtriert, CS_2 abdestilliert, flüssige Fetts. mit HCl abgeschieden, mit lauem W. gewaschen, bei 120° getrocknet und im Oleorefraktor bei 45° geprüft; Ablenkung —30° bei reinem Schmalz (die des Schweineschmalzes —12,5°). 1 g flüssige Fettsäure des Schweineschmalzes sättigt 190—191 mg KOH. (Apoth.-Ztg. **10**. 633—34. 14/9.) v. SODEN.

Hermann Strauss, *Über eine Modifikation der Uffelmann'schen Reaktion zum Nachweis der Milchsäure im Mageninhalt.* Für die Ausführung der UFFELMANN'schen Rk. sind viele Faktoren störend, so daſs man bereits versucht hat, die dadurch bedingten Fehler entweder durch Verdünnung des Magensaftes oder durch Extraktion des letzteren mit Ä., wodurch die störenden Substanzen eliminiert werden sollen, zu vermeiden. Vf. modifiziert das Verf. in der Weise, daſs er die Extraktion mit Ä. ohne Verdampfung des letzteren nach FLEISCHER vornimmt, welcher das äth. Extrakt mit einer frisch bereiteten Eisenchloridphenollsg. ausschüttelt und aus der Grünfärbung der im unteren Teil des Reagensglases befindlichen wss. Schicht den positiven Ausfall der Rk. schloſs. Nach Vf. verwendet man die Mengenverhältnisse der einzelnen Reaktionsfll. so, daſs ein $^1/_4$‰ enthaltender Magensaft keine oder eine nur kaum sichtbare, ein $^1/_2$‰ und darüber enthaltender Magensaft eine prachtvolle, fast gesättigte Grünfärbung giebt. Zu diesem Behufe wird ein 30 ccm fassender Schütteltrichter von bürettenartiger Form mit zwei Marken versehen, von denen die eine einer Füllung von 5, die andere von 25 ccm entspricht. Man bringt bis zur Marke 5 Magensaft ein, füllt bis 25 ccm mit Ä. auf u. schüttelt gut. Man läſst durch Öffnen des Hahnes die untere Schicht bis Marke 5 ablaufen, gieſst mit W. wieder bis Marke 25 auf und schüttelt mit zwei Tropfen einer Lsg. von Eisenchlorid (1 Tl. Fe_2Cl_6 + 9 Tle. W.) durch. Die zu unterst stehenden 20 ccm W. färben sich intensiv grün, sobald mehr als 1‰, schwachgrün, wenn zwischen 0,5—1‰ Milchs. (nach BOAS, **94**. II. 334 bestimmt) vorhanden ist. Die Eisenlsg. wird in einem Tropfglase aufbewahrt. Das Verf. läſst sich auch zur schätzungsweisen Orientierung über die ungefähre Menge der Milchs. verwenden durch Vergleich der Färbungen mit Lsgg. von

Milchsäure bekannter Konzentration. Vf. läfst sich noch über die beste Art der Magensaftentnahme aus. (Berl. klin. Wchschr. **32**. 805—7. Giefsen.) PROSKAUER.

Adolf Jolles, *Über den Nachweis von Urobilin im Harne.* Der Nachweis des Urobilins, welches als identisch mit dem Hydrobilirubin MALY's gilt, geschieht bekanntlich durch Feststellung der grünen Fluoreszenz, welche eintritt, wenn der mit Ammoniak versetzte und filtrierte Harn mit einigen Tropfen Chlorzinklsg. versetzt wird, u. des charakteristischen Absorptionsstreifens zwischen den FRAUNHOFER'schen Linien *b* und *F*. Es sollte festgestellt werden, ob im Harne noch andere Farbstoffe auftreten, welche dieselben Rkk. geben. Es zeigte sich, dafs die grünen, blauen, violetten, roten und braunen Oxydationsprodd. des Urobilins, nicht das höchste, welches MALY Choletelin genannt hat, die gleichen Eigenschaften besitzen, nur dafs das Spektrum der roten und braunen Oxydationsprodd. nicht so scharf wie das des Urobilins begrenzt ist.

Es gelang, aus *normalen Harnen* einen *Farbstoff* zu isolieren, der wahrscheinlich *identisch mit dem höchsten Oxydationsprodukt des Bilirubins* ist. Da diese dieselben Rkk. gaben, wie das Urobilin, so hat man bisher oft Oxydationsprodd. des Bilirubins für Reduktionsprodd. desselben gehalten. Zur Darst. dieser Farbstoffe wurde folgendermafsen verfahren: 500 ccm Harn wurden mit Bleiessig versetzt und filtriert. Der Nd. wurde in einem Kolben mit einem Gemenge von 2 Tln. 96%igem A. und 1 Tl. 10%iger Schwefels. behandelt; das Filtrat wurde mit Natriumcarbonat auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit 96%ig. A. extrahiert. Die alkoh. Lsg. wurde wiederholt eingedampft, mit A. gel. u. filtriert, bis der Rückstand in A. völlig l. war. Dieser Rückstand war eine *braungelbe, amorphe, hygroskopische Masse*, die aschefrei verbrannte. Er ist in W., A., Ä. ll., unl. in Chlf., in Alkalien mit brauner Farbe l. Die alkoh. Lsg. zeigt einen nicht scharf begrenzten Absorptionsstreifen zwischen *b* und *f*; die verd. ammoniakalische Lsg. giebt mit Chlorzink grüne Fluoreszenz. Durch Oxydation mit Salpeters. oder HÜBL'scher Jodlsg. wurde der gelbe, in Chlf. l. Farbstoff erhalten, der dasselbe Aussehen und die gleichen Eigenschaften wie die höchste Oxydationsstufe des Bilirubins besafs.

Hingegen wurde das nach MALY's Vorschrift dargestellte Hydrobilirubin durch Jodlsg. nicht oxydiert, ebensowenig das aus ikterischen Harnen dargestellte Urobilin. Vf. nennt die in normalen Harnen vorkommenden Urobiline, welche Oxydationsprodd. des Bilirubins sind, *physiologische Urobiline*, diejenigen, welche Reduktionsprodd. des Bilirubins sind, *pathologische Urobiline.*

Zum sicheren Nachweis dieser pathologischen Urobiline empfiehlt Vf. folgendes Verf.: 50 ccm Harn werden mit 5 ccm einer frischen, verd. Kalkmilch und 10 ccm Chlf. mehrere Minuten kräftig geschüttelt. Nach dem Absetzen des Chlfs. trennt man dieses, dampft es auf dem Wasserbade zur Trockne und verreibt den Rückstand mit 5 ccm 30%igem A. unter Zusatz einiger Tropfen konz. Salpetersäure und filtriert. Bei Ggw. pathologischer Urobiline ist das Filtrat braunrot bis granatrot gefärbt, zeigt den scharf begrenzten Absorptionsstreifen zwischen *b* u. *F* u. giebt mit Ammoniak und Chlorzink grüne Fluoreszenz. (PFLÜGER's Arch. **61**. 623—37. 25/9. Wien. Chem.-mikr. Lab. v. MAX u. ADOLF JOLLES.) SIEGFRIED.

K. Gorter, *Über die van de Moer'sche Reaktion und den Nachweis von Cytisin.* Übergiefst man Cytisin mit einer Lsg. von Ferrisalz, fügt etwas Wasserstoffsuperoxyd zu u. erwärmt, so tritt nach VAN DE MOER eine blaue Färbung auf, die durch NH_3 in violettrot übergeht und durch SS. wiederhergestellt wird. PARTHEIL hat später die Empfindlichkeit der Rk. (nach DE MOER $^1/_{20}$ mg) bezweifelt. Nach Vf. ist es wesentlich, Alkaloïd, $FeCl_3$ und H_2O_2 in den richtigen Mengenverhältnissen anzuwenden. Das günstigste ist auf 1 Mol. Cytisin 1 Atom Eisen u. 2 Atome Sauerstoff.

Weicht man hiervon erheblich ab, so bleibt die Rk. ganz aus oder tritt nur vorübergehend auf. Der blaue Farbstoff scheint die Ferriverb. eines Oxydationsprod. zu sein. Versetzt man nämlich die blaue Lsg. mit Natriumacetat u. kocht, so fällt basisches Ferriacetat aus, und die filtrierte Lsg. ist farblos. Auch durch SS. allein wird die Färbung nicht wieder hervorgerufen, wohl aber bei gleichzeitigem Zusatz von etwas $FeCl_3$. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **7**. 234—40. August.) MUHLERT.

H. Droop Richmond, *Duclaux' Methode zur Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren, die daraus abgeleiteten Gesetze, welche die Verflüchtigung beherrschen, und ihre Anwendung auf die Analyse, insbesondere auf die der Butter.* DUCLAUX hat die Lsgg. von Fettss. fraktioniert destilliert und auf die Unterschiede der Geschwindigkeit, mit welcher die einzelnen Fettss. aus wss. Lsg. überdestillierten, eine Methode zu ihrer Bestimmung begründet. Die Methode hat keine allgemeine Anwendung finden können, weil die Ergebnisse von kleinen Abweichungen in der Form der App. abhängig sind. Auch sind die mathematischen Folgerungen, welche DUCLAUX aus seinen Verss. gezogen hat, irrig. Der Vf. hat aus den Verss. von DUCLAUX u. aus Bestimmungen der Geschwindigkeit, mit welcher Butters. aus wss. Lsgg. destilliert, die von WOLLNY und von dem Vf. herrühren, eine neue Formel berechnet, welche das Verhältnis zwischen dem destillierten Volum der Fl. und der destillierten Säuremenge ausdrückt. Ist x die in Prozenten der Gesamtflüssigkeit ausgedrückte Menge der überdestillierten Fl., y die in Prozenten der gesamten S. ausgedrückte Menge der übergegangenen S., so ist:

$$100-y = \frac{(100-x)^a}{100^{a-1}} \times k^{-x}.$$

In dieser Gleichung ist a eine für jede S. verschiedene Konstante. Ihr Wert beträgt für Ameisens. 0,4, für Essigs. 0,667, für Propions. 1,111, für Butters. 2, für Valerians. 3 und für Caprons. 4. a drückt das Verhältnis der Zus. des Dampfes zu dem der Fl. in jedem Zeitteilchen aus, und aus der Konstanz dieser Größe für jede S. folgt, daß die Verteilung der S. zwischen flüssiger u. gasförmiger Phase in jedem Zeitteilchen dem HENRY'schen Gesetz gemäß stattfindet. Ist a größer als 1, so ist die Fl. verdünnter als der Dampf. Das anscheinend paradoxe Ergebnis von DUCLAUX, daß die höheren Fettss. schneller aus wss. Lsg. übergehen, als die niedrigen, erklärt sich daraus, daß die hohen Fettss. in ihrer verd. wss. Lsg. als einfache Moleküle bestehen, während die reinen Fettss. im flüssigen Zustande associiert sind. Der hohe K. der reinen höheren Fetts. bezieht sich nur auf die associierten Moleküle, nicht auf die einfachen Moleküle in der wss. Lsg. Die Destillationsgeschwindigkeit einer S. steht im geraden Verhältnisse zu dem Dampfdruck der einfachen Moleküle der Fettss. und im umgekehrten zur Löslichkeit der S. in W.

Der Ausdruck k^{-x} in der obigen Gleichung ist ein Korrektionsglied für die teilweise Kondensation der Dämpfe in der Retorte. k hat bei den einzelnen Fettsäuren Werte, die wenig größer sind als 1. Die gefundenen Gehalte der einzelnen Fraktionen an S. stimmen bei den erwähnten Fettss. mit den aus der Formel berechneten gut überein. (Wird fortgesetzt.) (Analyst **20**. 193—98. Sept. [5/6.*].) BODL.

Neumann Wender, *Die viskosimetrische Prüfung der Butter auf fremde Fette.* Der Vf. macht auf das von ihm angegebene, von KÄHLER und MARTINI fabrizierte *Fluidometer* zur Butterprüfung aufmerksam. Die Zähigkeit der organischen Verbb. steigt nach GARTENMEISTER mit dem Molekulargewicht, und da das mittlere Molekulargewicht des Butterfettes 696—715, das der Margarine 780—883 beträgt, so erhöht Margarinezusatz die Zähigkeit der Butter. Der Vf. prüft nicht die Zähigkeit der geschmolzenen Fette, sondern die ihrer Lsgg. in Chlf. bei 20°. Die Ausflußgeschwindigkeit von Lsgg. reiner Butter beträgt 68,8% von derjenigen das Chlfs., u.

die der Margarine 77,4%. Die einzelnen Buttersorten variieren nicht sehr in der Zähigkeit, wohl aber die einzelnen Margarinesorten. Kokosnufsöl hat fast dieselbe Zähigkeit wie Butter. Man kann daher nur angenäherte Ergebnisse durch das Fluidometer erhalten, welche die REICHERT-MEISSL'sche Probe nicht entbehrlich machen. Durch die leichte Handhabung, die Billigkeit u. durch die geringe Menge an Butterfett, die erfordert wird, empfiehlt sich das Fluidometer namentlich auch für die polizeiliche Marktkontrolle. (J. Amer. Chem. Soc. **17**. 719—23. Sept. Czernowitz. Landw. Landeslehranstalt.) BODLÄNDER.

A. Partheil, *Über die Bestimmung des Glycerins in Wein und Bier.* 50 ccm Wein oder Bier werden mit etwas $CaCO_3$ versetzt, auf 10—15 ccm eingedampft, filtriert, Filter mit etwas W. nachgespült und alles in eine kleine Retorte gegeben. Aus der mittels eines Luftbades auf 120° erhitzten Retorte wird alles W. abdestilliert, der dann auf 60° abgekühlte App. mittels einer Wasserstrahlluftpumpe evakuiert u. bei 180° Luftbadtemperatur u. 25—30 mm Druck das Glycerin in eine zweite Vorlage destilliert. Wenn nichts mehr übergeht, werden noch 10 ccm W. bei gewöhnlichem Luftdruck und 120° Luftbadtemperatur dazu destilliert. Sollte das Destillat durch Überspritzen gefärbt sein, so wird es unter gleichen Bedingungen noch einmal dest. Das glycerinhaltige Destillat wird mit W. auf 200 ccm gebracht, ca. 10 g NaOH u. so viel k. Permanganatlsg. (5%ig) zugesetzt, bis die grüne Färbung in blauschwarz übergegangen ist, und eine Stunde auf dem H_2O-Bad erwärmt. In die h. Lsg. wird alsdann SO_2 eingeleitet, bis sie wasserhell ist, die SO_2 unter Zusatz von 20 ccm Eg. auf dem H_2O-Bade verjagt und aus der wieder auf 200 ccm gebrachten Fl. die gebildete Oxals. mit $CaCl_2$-Lsg. gefällt. Den ausgewaschenen Nd. von Calciumoxalat und $CaSO_4$ l. man in verd. h. H_2SO_4 u. titriert die Oxals. mit Kaliumpermanganatlsg. (5 : 1000). 316 Tle. Permanganat = 460 Tle. Glycerin:

$$C_3H_5(OH)_3 + 6O = (C_2H_2O_4 + 2H_2O) + CO_2 + H_2O;$$
$$5(C_2H_2O_4 + 2H_2O) + K_2Mn_2O_8 + 3H_2SO_4 =$$
$$K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10CO_2 + 18H_2O.$$

Die Resultate sind sehr genau. (Arch. der Pharm. **233**. 391—98. 10/9. [1/5.] Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) v. SODEN.

H. Beckurts und **H. Heiler**, *Über Fettuntersuchungen mit dem Refraktometer.* Der App. von ZEISS ist für Unterss. von Butter, Schmalz, Olivenöl sehr gut zu benutzen, wenn man den Einfluſs der Temperatur genau berücksichtigt. Für reine Butter wurde eine Ablenkung bis zu 53 Skalenteilen bei 25° beobachtet, und betrug die Differenz der Refraktion für 1° Erhöhung 0,54—0,58 Skalenteile. Einzelne zweifellos reine Butterproben zeigten eine blaue Grenzlinie (anstatt farblos). Die Refraktion für Olivenöl war 62 bei 25°, alle bei der Verfälschung in Betracht kommenden Öle zeigten eine höhere; mit steigender Refraktion stieg auch das Jodadditionsvermögen. Letzteres war auch der Fall bei Kokosöl, Palmkernöl, Butter, Talg, Schweinefett und Margarine. (Arch. der Pharm. **233**. 423—28. 10/9. [13/6.] Braunschweig. Techn. Hochsch.) v. SODEN.

A. Stutzer, *Zur Analyse der Fleischextrakte und Fleischpeptone.* Vf. teilt eine Analyse von dem jetzt im Handel vorkommenden Fleischpepton der „LIEBIG's extract of meat company" mit. Bei dieser Unters. wurde das vom Vf. angegebene verbesserte Verf. (S. 508) benutzt:

Organische Substanz	58,20%			
Wasser	31,90 „			
Salze	9,90 „	darin	K_2O	4,66%
			P_2O_5	2,74 „
Stickstoffgehalt	9,87 „		Cl	0,80 „

Vom Stickstoff sind vorhanden in Form von:

Albumosepepton	1,49% (× 6,25 = 9,31	}	32,43%
Pankreaspepton	3,70 „ (× 6,25 = 23,12	}	
Fleischbasen und Zersetzungsprodukten des Fleisches, l. in A.	2,15 „		
Fleischbasen u. dgl., nicht l. in A.	0,93 „		
Unverändertem Eiweifs	0,13 „ (× 6,25 = 0,92)		
Leim	1,13 „ (× 6,25 = 6,95)		
Ammoniaksalzen	0,34 „		

(Z. Angew. Ch. **1895**. 529. 15/9.) MEYER.

E. de Cillis, *Die Bestimmung des Wassers im Weine und ihre Verwendung bei der Untersuchung auf Verwässerung.* Vf. schlägt vor, das W. im Weine aus der Differenz zu berechnen und hierzu den Gehalt an A. und Extraktivstoffen zu bestimmen. Beide Bestimmungen sind verhältnismäfsig leicht, und die Summe von A. und Extraktivstoffen soll annähernd konstant sein. Demgemäfs könnte diese Berechnung des Wassergehaltes zur Entscheidung über vermutete Verwässerung des Weines verwendet werden. (Staz. sperim. agric. ital. **27**. 451—69. [Okt. 1894.] Catania. Chem. Lab. d. k. Önolog. Schule.) FROMM.

Technische Chemie.

J. H. Bechhold, *Wanderungen in Norwegen und Schweden.* Vf. beschreibt die von ihm auf seiner Reise beobachteten Erze, deren Gewinnung und Verarbeitung. In Sala, nächst Kongsberg dem gröfsten Silberwerk Skandinaviens, wird der silberhaltige Bleiglanz an Ort und Stelle verhüttet, und aus dem silberhaltigen Pb Ag auf dem Treibherd gewonnen. Bei den grofsen Quantitäten dort angehäufter Rückstände, die wegen geringen Silbergehaltes nach diesem Verf. dort nicht zu verarbeiten sind, wird das RUSSEL'sche Extraktionsverfahren angewandt. Die graue, mehlartige M. wird in Holzbottichen mit frisch bereitetem Natriumkupferhyposulfit vermischt und ca. 4 Stdn. der Einw. überlassen. Metallisches Ag und Schwefelsilber werden gelöst. Aus der Lsg. fällt man die verschiedenen Metalle mit Na_2S. Die Schwefelmetalle werden mit Filterpressen abgepreft und das Gemenge wie gewöhnlich verhüttet. — An Cu ist Skandinavien reich; nennenswert sind die Werke von Röros u. Falun. Letzteres produziert aufserdem jährl. 100 kg Gold u. 300 kg Silber. Die Kupfererze werden, wenn sie viel S enthalten, abgeröstet, und aus der SO_2 wird SO_3 gewonnen. Kupferkies wird, untermischt mit Abbränden und Pyrit, mit NaCl vermahlen und geröstet. Die entstehende rotbraune M. wird mit W. ausgelaugt. $CuCl_2$, Na_2SO_4, AgCl (in $CuCl_2$ l.) gehen in Lsg.; Fe_2O_3 und metallisches Au bleiben im Schlamm. Ag wird durch NaJ ausgefällt; Cu wird durch altes Eisen in grofsen Bütten niedergeschlagen. Au wird in Chlorwasser gel. u. mit Fe_2Cl_6 unter Zusatz von Bleizucker aus der sehr dünnen Lsg. ausgefällt. Äufserst interessant wegen ihrer Lage und ihrer maschinellen Einrichtungen (Wasserfälle als Kraftquellen für alle Operationen) sind die Sulitelmagruben, östlich von Bodö in Norwegen. — An Eisenerz ist besonders Schweden reich. Das gröfste Werk (zugleich der Welt) ist das von Gellivara, nördlich vom Polarkreis, wo Magnetit neben etwas Eisenglanz gewonnen wird. Das Erz bildet linsenförmige Massen, von denen die abbauwürdigen durchschnittlich 20—80 m Breite und eine beträchtliche Länge haben. Es wird von Gneifs flankiert und von Granitbändern durchbrochen. Das Liegende wurde noch nicht erreicht. 1894 wurden rund 600 000 Tons produziert. Die gröfste Menge geht an KRUPP in Essen. (Sep. v. Vf. Frankfurt a. M.) HAEFCKE.

Ch. Street, *Die elektrischen Öfen und ihre Anwendung zur Verwandlung der Kohle in Graphit.* Vf. giebt zunächst eine historische Übersicht über die in der Praxis zur Anwendung gebrachten elektrischen Öfen u. beschreibt dann eingehender die von ihm und GIRARD zur Herstellung von Kohlenelektroden, welche durch hohe Hitze mehr oder weniger in Graphit übergeführt sind, konstruierten Öfen. Das wesentliche der Konstruktion ist, dafs die einer hohen Hitze auszusetzende M. in dem Ofen zirkuliert, so dafs eine sehr gleichmäfsige Bearbeitung derselben ermöglicht wird. (Mon. scient. [4.] **9**. II. 623—37. Sept.) MUHLERT.

A. Arzruni und **E. Schütz**, *Krystallisierte Verbindungen, gebildet beim Deacon-Prozefs.* In den gufseisernen Cylindern, in denen bei einer Wärme von 500° als Abschlufs des DEACON-Prozesses das HCl-Gas zu W. und Cl zerlegt wird, sind die eingelegten Thonkugeln höchstens ein Jahr brauchbar, indem sich auf ihnen aus den Verunreinigungen der rohen Salzs. krystalliserende Verbb. abscheiden. Die Vff. beobachteten dem Alter nach: 1. Feinschuppigen Eisenglanz. — 2. Eine Verb. $Cu(Fe_2)_2As_4O_{17}$. Dieselbe bildet schwärzliche, halbmetallisch glänzende, spröde, lang nadelförmige Krystalle des triklinen Systems, an denen eine Tafelfläche vorherrscht und sich bei der Zwillingsbildung beteiligt. Zu genauer Unters. eigneten sich die Krystalle wegen mangelhafter Ausbildung nicht. Als Mittel aus zwei Analysen ergiebt sich die Zus. unter I. Da man die Feuchtigkeit als hygroskopisches W. betrachten und das Cl dem eingeschlossenen Eisenchlorid zuschreiben darf, so erhält man für die wahre Zus. die Werte unter II., durch die man auf die Formel $CuO.2Fe_2O_3.2As_2O_5$ oder $Cu(Fe_2)_2As_4O_{17}$ geführt wird. — 3. Eine Verb. $Fe_2(AsO_3)_2$, welche schön braunrote, monokline, häufig nach einer Querfläche verzwillingte Krystalle bildet. Es wurde gefunden 0,9405 : 1 : 0,6234 und $\beta = 105° 10,5'$. Die chemische Unters. lieferte die Werte unter III. — 4. Eine Verb. $Fe_2(AsO_3)_2.10H_2O$. Dieselbe tritt am seltensten auf und bildet so dünne Tafeln, dafs deren rhombische Natur nicht unbedingt festgestellt werden konnte. Die chemische Zus. konnte nicht an reinem Material ermittelt werden, doch stimmen die unter IV. angegebenen Werte in befriedigender Weise mit denen, welche die Formel erfordert. — Nach den verschiedenen Prodd. ist zu sagen, dafs die Stärke der Oxydation allmählich abnimmt, und schliefslich sogar W. sich an der Zusammensetzung der entstehenden Körper zu beteiligen vermag.

	Fe_2O_3	As_2O_5	CuO	Cl	H_2O	Feuchtigkeit	Summe
I.	38,00	52,26	8,77	0,73	—	0,17	99,93
II.	37,03	52,26	8,77	—	—	—	98,06
III.	43,825	55,910	—	—	—	—	—
IV.	29,43	36,41	—	—	33,10	—	98,94.

(Z. Krystall. **23**. 529—35. [Aachen.].) HAZARD.

Ernst Hasse, *Über Entsilberung von Werkblei mit magnesiumhaltigem Zink.* Die Verss. des Vfs. zeigen, dafs ein geringer Zusatz von Magnesium bei der Zinkentsilberung des Werkbleies das Zink weit aufnahmefähiger für Silber macht, als es ohne diesen Zusatz ist, sowie, dafs es möglich ist, aus dem erhaltenen Zinkschaum, ähnlich, wie bei dem RÖSSLER-EDELMANN'schen Aluminiumverf., eine Zink-Silberlegierung herzustellen, die sich zum Zwecke der Elektrolyse in Anodenplatten giefsen läfst. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **54**. 321—22. 13/9.) MEYER.

Klimont, *Bedingungen und Sicherstellung beim Ankauf von Fetten und Harzprodukten mit bezug auf deren chemische Natur.* Vf. giebt dem Konsumenten einige Winke bezüglich der Anforderungen, welche beim Kauf und bei der Abnahme von Fetten und Harzprodd. zu stellen sind. Dieselben bestehen im wesentlichen darin,

dafs dort, wo es angängig ist, nach Muster gekauft wird, andernfalls sollen bestimmte Eigenschaften: Dichte, Siedegrenzen, Verhältnis der einzelnen Fraktionen, Provenienz, Flammpunkt, Harzgehalt etc. verlangt werden. (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. **1895**. Nr. 25. 4—6. 20/9.) HESSE.

Martin Servellen, *Über die Natur einiger anormaler Verfahren bei der Herstellung von Seifen.* Vf. bespricht eine Reihe von Patenten, welche Verss. zur Darst. von Ammoniakseifen zum Gegenstand haben. Dieses Ziel wird nach Ansicht des Vfs. nicht erreicht. (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. **1895**. Nr. 24. 1—2. 5/9.) HESSE.

N. Kromer, *Über einen Bestandteil des Wachsöles.* Das Wachsöl wird durch trockene Dest. von Bienenwachs mit Ätzkalk dargestellt; das gewonnene butterartige Destillat wird nochmals über die fünffache Menge Ätzkalk rektifiziert und bildet ein klares, empyreumatisch riechendes Liquidum, welches bei niederer Temperatur zu einem Krystallbrei erstarrt. Diese sich fettig anfühlenden Krystalle sind nicht einheitlicher Natur; durch fraktionierte Dest. im Vakuum (14 mm) und Umkrystallisieren aus Ä. wurden aus denselben neben geringen Mengen eines KW-stoffes vom F. 53° hauptsächlich *Normalheptacosan*, $C_{27}H_{56}$, F. 59,5°, D. 0,7794 (bei Schmelztemperatur) und wenig *Normalhentriacontan*, $C_{31}H_{64}$, F. 67°, isoliert. (Pharm. Z. f. Rufsland **34**. 529—34. 27/8. Dorpat. Pharm. Inst.) v. SODEN.

Nicola Bochicchio, *Beitrag zum Experimentalstudium über die italienische Käsebereitung. Technologische Monographie über die Käseindustrie in den Abruzzen und in Siena.* In einer sehr ausführlichen Arbeit bespricht und beschreibt Vf. die Aufzucht des Viehes, die Käsebereitung selbst und die Spezialitäten derselben in gewissen italienischen Orten. (Staz. sperim. agric. ital. **27**. 470—556. [Dez. 1894.] Siena. K. Agrikulturschule.) FROMM.

Henri Silbermann, *Zur Theorie des Färbens.* Vf. macht auf den Einfluss aufmerksam, welchen die Molekulargröfse der Farbstoffmoleküle nicht nur auf den Färbeprozefs, sondern auch auf die Beständigkeit der Farbstoffe ausübt. Je höher das Molekulargewicht, desto längere Zeit nimmt das Auffärben in Anspruch, wahrscheinlich, weil der Diffusionsprozefs der Farbstoffmoleküle in die intramolekularen Zwischenräume durch die relative Gröfse der ersteren erschwert wird. Eine Trennung des einmal niedergeschlagenen Farbstoffes von der Faser wird aber umgekehrt desto schwieriger sich vollziehen, je gröfsere Dimensionen das Farbstoffmolekül hat.

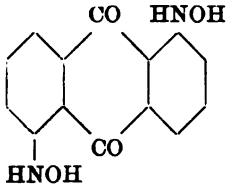
Vf. sieht von jeder chemischen Erklärung des Färbevorganges ab und ist mit Zugrundelegung der modernen Lösungstheorie der Ansicht, dafs solche molekularen Prozesse hierbei die Hauptrolle spielen, die man als Flächenanziehung bezeichnet.

Zum Schlufs weist Vf. auf die Bedeutung hin, welche die innerhalb der Faser erzeugten Azofarbstoffe, welche naturgemäfs viel beständiger sind, als die im fertig gebildeten Zustande aufgefärbten, für die Seidenechtfärberei gewinnen werden (Diaminfarben, Disazofarbstoffe etc.) (Chem.-Ztg. **19**. 1683—84. 18/9.) MEYER.

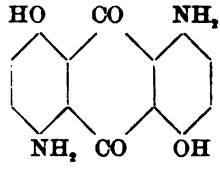
E. Ehrmann, *Fortschritte in der Farbenindustrie im Jahre 1894.* (Schlufs von S. 518.) 5. *Anthracenderivate.* Chlor- und Bromalizarine erhielten MEISTER, LUCIUS & BRÜNING (DRP. 77179 und 78642 durch Chlorieren etc. von Alizarinsulfos. unter Abspaltung von H_2SO_4. Durch Erhitzen von Anthracen mit 4—5 Tln. 53—58-grädiger Schwefels. wird β-Disulfos. erhalten, aus welcher sich in bekannter Weise Alizarinanthrapurpurin und Flavopurpurin erhalten läfst (Soc. mat. col. St. Denis, DRP. 76280). Neue Farbstoffe entstehen aus Dinitroanthrachryson und seiner Disulfos. durch Reduktion in alk. Lsg. (MEISTER, LUCIUS & BRÜNING, DRP. 81741 und 77720). Erhitzen von Dinitroanthrachinon mit alkoh. NH_3 oder mit Bisulfiten liefert Nitroamidoanthrachinon (DRP. 78772). Diorthodinitroanthrachinon geht bei alkal.

Reduktion in Anthrachinondioxim über (I.), welches sich durch Einw. von Mineralss. umlagert in Diamidodioxyanthrachinon (II.). Dasselbe färbt chromisrte Wolle violettblau (Bayer & Co., DRP. 71 694). Unter dem Einflusse von Bors. und Schwefels. lassen sich verschiedene nitrierte Anthrachinone in sauerstoffreichere Prodd. überführen (Bayer & Co., DRP. 79 768. 81 244. 81 245). Dieselbe Rk. läfst sich auf

I.



II.



Anthrachryson und auf Anthrachinon selbst ausdehnen (DRP. 81 959. 81 960. 81 901) u. in der Naphtalinreihe zur Darst. von Naphtazarin aus Dinitronaphtalin 1,5 (DRP. 82 574) benutzen. Mit Erfolg wurde zur Einführung von Hydroxylgruppen auch das Ammonpersulfat angewandt (DRP. 79 680 und 82 346). Anthrachryson liefert, mit Ammoniak erhitzt, einen braunen Farbstoff, welcher nach Art des Indigos fixiert werden kann (Meister, Lucius & Brüning, Patentanmeldung).

6. *Azofarbstoffe.* A. Baumwollfarbstoffe. Kondensiert man Formaldehyd in Lsg. von konz. H_2SO_4 mit Tolidin, so tritt nach Kinzlberger & Co. Kondensation im Kern ein. Die neue Base, $[NH_2(CH_3)C_6H_3C_6H_2(CH_3)NH_2]_2{=}CH_2$, liefert substantive Baumwollfarbstoffe. Dasselbe gilt von einem von Bayer (DRP. 81 036) dargestellten Dinitrotolidin. Eine ganze Reihe neuer Farbstoffe wurden erhalten durch Kombination von Benzidin, Tolidin und Dianisidin mit neuen Dioxynaphtalinen, Amidonaphtolen, bezw. ihren Sulfoss. Ein schönes Schwarz von Cassella (DRP. 75 762) hat folgende Zus.:

$$\text{Benzidin} < \begin{matrix} \text{H-Säure} \\ \gamma\text{-Amidonaphtolsulfosäure.} \end{matrix} \text{— m-Phenylendiamin}$$

Die S. $C_{10}H_5(OH)(OR)(SO_3H)$ (1 : 8 : 6) giebt nach Bayer (DRP. 78 937) mit Dianisidin ein alkaliechtes Blau. Ein interessantes Schwarz von der Zus.:

$$\text{Tolidin} < \begin{matrix} \gamma\text{-Amidonaphtolsulfos.} \\ \text{m-Toluylendiamin} \end{matrix} \text{— m-Toluylendiamin}$$

wurde der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation patentiert (DRP. 77 625). Für Azofarbstoffe wurden auch verwendet Sulfoss. des 1,8-Chlornaphtols (Cassella, DRP. 82 283 und 82 285). Die Amidonaphtolsulfos. 2 : 5 : 7 dient zur Herstellung der sog. Oxaminfarben. Dieselben können auch auf der Faser weiter diazotiert u. entwickelt werden. Die Chikagoblaus (Aktiengesellschaft) sind wahrscheinlich mit Hilfe der Amidonaphtolsulfos. 1,8,5 hergestellt.

B. Wollfarbstoffe. Eine ganze Reihe angeblich besonders farbstarker Farbstoffe erhielten Meister, Lucius & Brüning (DRP. 79 952) aus 1,4- u. 1,5-Naphtylendiamin durch Kombination mit 2 Mol. von Naphtylaminnaphtolsulfosäuren etc. Azofarbstoffe aus 1,8-Naphtylendiamin-3,6-disulfos. werden durch salpetrige Säure in Azimidofarbstoffe übergeführt. Mit Metanitranilin erhält man so ein Fuchsinrot (Cassella, DRP. 77 425). Die Amidonaphtolsulfoss. wurden jetzt auch zur Darst. von Wollfarbstoffen verwandt. Aus Phenylazo-α-Naphtylamin und γ-Amidonaphtolsulfoss. gewann man ein Grau. Eine Reihe neuer Farbstoffe derivieren von Chromo-

trops. u. anderen seither neu dargestellten Peridioxynaphtalinsulfoss. KALLE (DRP. 77804) liefs sich schwarze Wollfarbstoffe aus Triamidobenzanilid patentieren. Die von GOLDSCHMIDT früher beschriebene Kondensation von Orthoamidoazokörpern mit Benzaldehyd wurde von der Aktiengesellschaft auf Chrysoïdine ausgedehnt und die erhaltenen Basen (Amidotriazine) zur Darst. von Azofarbstoffen benutzt (DRP. 76491. 78006. 79425). Dieselben sollen sich durch Echtheit auszeichnen. Als Ausgangsmaterial für Wollfarbstoffe dienen auch einige Benzidinderivate, so das Nitrobenzidin und das Dichlortolidin.

C. Beizenfärbende Azofarbstoffe. Die Aktiengesellschaft fand, dafs Azofarbstoffe aus 1.2-Amidonaphtol und seinen Sulfosäuren metallische Beizen anfärben (DRP. 77256). GEIGY erhielt Beizenfarbstoffe durch Kombination von Pyrogallol, Galluss. und Derivaten derselben mit Amidophenol und mit Paradiaminen (DRP. 81109 u. 81376). Metanitrodiazobenzol giebt nach KINZLBERGER (DRP. 81501) mit β-Resorcyls. ein schönes Gelb für chromierte Wolle und Baumwolle. Blaue basische Farbstoffe stellte CASSELLA (DRP. 78875) aus diazotiertem Safranin u. verschiedenen Amidonaphtolen dar. Für Darst. basischer Azofarbstoffe wurde auch p-Amidobenzylamin verwandt. Die Bad. Anilin- und Sodafabrik liefs sich eine Reihe neuer Nitrosamine patentieren (DRP. 81134. 81202. 81203. 81206). Neue geschwefelte Basen erhielt die Aktiengesellschaft aus Benzidin, Paratoluidin und Schwefel (DRP. 75162. 79206. 79207. 79214). Ein grofser Zuwachs an neuen Naphtylamin-, Naphtol-, Amidonaphtol- u. Dioxynaphtalinsulfoss. ist wiederum zu verzeichnen; es mufs hier auf die einschlägige Patentlitteratur verwiesen werden. Als theoretisch interessant sei hier nur die Darst. von Diamidonaphtalindisulfoss. aus Dinitronaphtalinen durch Einw. von Bisulfit hervorgehoben (FISCHESSER, DRP. 79577).

7. *Verschiedene Farbstoffe.* Durch Einw. von Bisulfit auf Nitroso-β-naphtol entsteht eine l. Bisulfitverb., welche metallische Beizen anfärbt und sich eigentümlicherweise mit Diazokörpern noch zu Azofarbstoffen kombinieren läfst. Aus Tannin, Galluss. und Derivaten werden mit Nitrosophenolen sehr echte braune Farbstoffe erhalten. Durch Behandlung von p-Phenylendiamin, p-Amidophenol und verwandten Körpern mit Schwefelalkalien bilden sich dem Cachou de Laval ähnliche schwarze Farbstoffe. Einen Farbstoff von ähnlicher Verwendungsart erhielt die Bad. Anilin- u. Sodafabrik durch Einw. von Glucose und Alkalicarbonat auf 1,5-Dinitronaphtalin. Das Verf. der Darst. von Indigo aus Phenylglycinorthocarbons. wurde verbessert. Neue Synthesen desselben bestehen in dem Erhitzen von Methylanthranyls. (Aktiengesellschaft, DRP. 79409) oder Äthylendianthranilsäure mit Ätzkali. (Mon. scient. [4.] **9**. II. 605—22. September.) MUHLERT.

Hugo Heller, *Über Harzölkunstfirnis.* Es wird über ein Kunstfirnis genanntes, im Handel befindliches Prod. berichtet, welches zum Verfälschen des echten Firnis bis zu 30% verwandt wird. Dasselbe hat einen schwachen, an Firnis erinnernden Geruch, D^{20}. 0,975, beginnt bei 150—170° zu destillieren, K. der Hauptmenge 170 bis 350°, Akroleïngeruch bei der Dest., Terebenthenzahl 49,7. Vf. giebt eine Methode zur Darst. des Prod.: Harzöl von der gleichen D. wird mit Leinölfirnis bis zum Verdecken des Harzgeruches (ca. 10—15% Firnis) versetzt und aufgekocht. Dieser Kunstfirnis kann dem Leinölfirnis zugesetzt werden, dieser Zusatz wird gewöhnlich erst beim Gebrauch bemerkt, da er schwerer trocknet und klebrig bleibt, manchmal auch im Anstrich dunkle Flecken zeigt. Mit Hilfe der Terebenthenzahl läfst sich diese Verfälschung nachweisen, da Harzöl eine Terebenthenzahl von 56, Leinölfirnis eine solche von 3 besitzt. (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. **1895**. Nr. 24. 2. 5/9.) HESSE.

R. Zaloziecki, *Über die Notwendigkeit der Feststellung einheitlicher Untersuchungsmethoden in der Petroleumindustrie.* Vf. beklagt den Mangel einer einheitlichen

Basis für die Untersuchungsmethoden der Petroleumindustrie und unterbreitet seinen Fachgenossen ein ausführliches Programm, auf Grund dessen einheitliche Bestimmungsmethoden für die einzelnen Zweige der grofsen Industrie angestellt werden sollen. (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. **1895**. Nr. 25. 1—3. 20/9.) Hell.

Litteratur.

Meyer, R., Jahrbuch der Chemie, Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie. IV. Jahrgang 1894, 8°, XII. und 345 S. Braunschweig 1895, F. Vieweg und Sohn. Preis 15 Mark.

In den 15 Kapiteln: Physikalische —, anorganische —, organische —, physiologische —, pharmazeutische Chemie, Chemie der Nahrungs- und Genufsmittel, Agrikulturchemie, Metallurgie, Brennstoffe und anorganische Technik, Explosivstoffe, Technologie der Kohlehydrate und Gärungsgewerbe, Technologie der Fette, Teer- und Farbenchemie, Chemische Technologie der Spinnfasern, Photographie etc. ist in der bewährten, kritisch sichtenden, knappen Form ein abgerundetes, klares Bild über die zahlreichen Errungenschaften der wissenschaftlichen und technischen Forschung während des verflossenen Jahres entwickelt. Besonders hervorzuheben ist, dafs in jedem Kapitel die Neuheiten des Büchermarktes nicht blos aufgezählt, sondern auch kurz besprochen werden. Auch dieser Band kann nur bestens Jedem empfohlen werden, der in kurzer Zeit einen orientierenden und die Hauptpunkte vollständig und allseitig verständlich hervortreten lassenden Überblick über die Leistungen der Chemie während des letzten Jahres zu gewinnen sucht. Th.

Helm, Dr. Georg, ordentl. Professor an der Königl. Technischen Hochschule zu Dresden. Grundzüge der mathematischen Chemie. Energetik der chemischen Erscheinungen. Mit 17 Figuren im Text. 8°. VI. und 136 S. Leipzig 1894. Wilhelm Engelmann. Preis 3 Mark.

Während in der organischen Chemie die gröfsten Fortschritte gerade in der neueren Zeit dadurch erreicht worden sind, dafs aus der atomischen Vorstellungsweise die kühnsten Konsequenzen gezogen und an der Erfahrung geprüft worden sind, macht sich in der theoretischen Chemie das Bestreben bemerkbar, unter Verzicht auf eine hypothetische Grundlage, wie es die Atomtheorie ist, lediglich auf dem Energiebegriff u. den empirisch festgestellten Grundthatsachen der Wandlungen der Energie die Gesetze des Geschehens auch auf dem Gebiete der chemischen Erscheinungen abzuleiten. Der Vf. ist neben Ostwald der Hauptvertreter dieser energetischen Richtuug, die sich insbesondere zu der kinetischen Richtung in Gegensatz stellt, welche, von Vorstellungen über die Bewegungen der Atome und Moleküle ausgehend, dem gleichen Ziele zustrebt. In dem vorliegenden Werke ist die Anschauungsweise des Vfs. klar dargelegt und aus den Grundbegriffen werden auf deduktivem Wege die Beziehungen zwischen Wärme, Volumenergie und elektrischer Energie, die Gesetze des chemischen Gleichgewichts, der Gefrier-, Siedepunkts- und Dampfdruckveränderung von Lsgg., der Diffusion, des zeitlichen Verlaufes der chemischen Reaktionen, die Phasenregel etc. abgeleitet. Die Behandlung ist eine mathematische; die Ergebnisse werden an Beispielen belegt und rechnerisch verfolgt.

Neu eingeführt ist der Begriff der *chemischen Intensität* einer zunächst mathematisch als Differentialquotient der chemischen Energie nach der Masse definierten Gröfse, die den vagen Affinitätsbegriff zu ersetzen bestimmt ist. Diese Intensitätsgröfse ist dem Druck, der Intensitätsgröfse der Volumenergie, u. der Temperatur der Intensitätsgröfse der Wärmeenergie, vergleichbar und regelt die chemischen Vorgänge so, dafs alle Phasen eines isolierten, im Gleichgewichte befindlichen Systems ebenso wie gleichen Druck und gleiche Temperatur auch gleiche chemische Intensität besitzen müssen. — Dem Buche wird auch von denen, die des Vfs. Weg nicht für aussichtsvoll halten, die ernsteste Beachtung geschenkt werden. Bodl.

Patente.

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Einführung von Hydroxylgruppen in Anthrachinonderivate mittels Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure.* Das in der Patentschrift Nr. 78642 beschriebene Dibromanthrachryson geht beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz von Borsäure, genau wie das Anthrachryson selbst, glatt in einen neuen Farbstoff über, der sich vom Dibromanthrachryson scharf dadurch unterscheidet, daſs er chromierte Wolle intensiv blau anfärbt. (Pbl. **16**. 576. DRP. 81962. 14/8. 94. — Zus.-Pat. zu vorst. Patent.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung eines Oxydationsproduktes des Bromalizarins und eines Schwefelsäureäthers desselben.* Dem Verfahren der Patentschrift Nr. 60855 lassen sich mit gleichem Erfolge die Bromsubstitutionsprodukte des Alizarins unterwerfen. Verfahren sowie Verlauf der Reaktion sind in diesem Falle genau die gleichen wie im Hauptpatente. Auch die Endprodukte unterscheiden sich von den Ausgangsprodukten in derselben Weise, wie im Hauptpatente angegeben; sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit wesentlich blauerer Farbe und färben Thonerde- und Chrombeizen in bedeutend blaueren Tönen an, als die entsprechenden Ausgangsmaterialien. (Pbl. **16**. 581. DRP. 81965. 18/8. 94. — VII. Zus.-Pat. zu 60855. 8/5. 90. — vergl. C. **92**. I. 510.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Disazofarbstoffen aus Benzidin etc. und der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-monosulfosäure.* Die α_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-monosulfoſäure eignet sich in vorzüglicher Weise zur Darstellung von einfachen und gemischten Disazofarbstoffen, die sich durch vollkommene Alkaliechtheit, sowie durch die wertvolle Eigenschaft auszeichnen, sich auf der Faser weiter diazotieren und mit Phenolen, Aminen, sowie deren Sulfo- und Carbonsäuren zu neuen, äuſserst walkechten Färbungen kuppeln zu lassen. Das Verfahren zur Darstellung der einfachen und gemischten Disazofarbstoffe ist das allgemein übliche. Die Kuppelung der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-β_3-sulfosäure erfolgt in sodaalkalischer Lösung. Die einfachen Disazofarbstoffe besitzen im allgemeinen blaue Nüancen, die gemischten blauviolette bis rotbraune Töne. (Pbl. **16**. 591. DRP. 82074. 20/6. 93).

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Azinfarbstoffen.* Die in Patent Nr. 75296 sowie in den Zusätzen beschriebenen substituierten m-(α_1-β_2-)Naphtylendiamine und deren Sulfosäuren sind im stande, sich mit Diazoverbb. zu Farbstoffen zu vereinigen, und zwar greift die Diazogruppe in die Parastellung zur α-Amidogruppe ein. Diese Azofarbstoffe gehen beim Erhitzen mit Mineralss. unter Spaltung der Azogruppe in Azinfarbstoffe (Eurhodine) über, welche auf Wolle rote bis blaurote Töne erzeugen. (Pbl. **16**. 605. DRP. 82240. 1/6. 94.)

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung blauer basischer Farbstoffe der Rosanilingruppe.* Die nach dem Verf. des Patentes Nr. 81374 erhältlichen Farbstoffe lassen sich auch in der Weise gewinnen, daſs man die alkylierten m-Phenylendiamine selbst mit den Hydrolen kondensiert, die so entstehenden Leukobasen mit Säureanhydriden, Säurechloriden etc. behandelt und schlieſslich der Oxydation unterwirft. (Pbl. **16**. 605. DRP. 82268. 16/3. 94. — Zus.-Pat. zu 81374. 27/2. 94; C. **95**. II. 632.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung blauer basischer Farbstoffe der Rosanilinreihe.* Durch Kondensation der im Patent Nr. 79250 beschriebenen Hydrole mit aromatischen Aminen und nachfolgende Oxydation gelangt man zu blauen basischen Farbstoffen, die zum Teil mit den nach dem Verf. der Patentschriften Nr. 81374, 82268 (vgl. vorstehend) und 82570 (vergl. nachstehend) erhältlichen identisch sind. (Pbl. **16**. 605. DRP. 82270 31/5. 94.)

Farbenfabriken vormals F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung blauer basischer Farbstoffe der Rosanilinreihe.* Das Verf. besteht darin, daſs man Leukobasen aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Dimethyl-, bezw. Diäthylanilin nitriert und reduziert, dann in die Amidogruppe Säurereste einführt u. die so erhaltenen Leukobasen der Oxydation unterwirft. Die Farbstoffe sind zum Teil mit denen der Patentschrift 81 374 identisch. (Pbl. **16**. 606. DRP. 82 570. 2/3. 94.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung einer Amidosulfosäure des Alizarinbordeaux.* Eine Sulfosäure des amidierten Alizarinbordeaux erhält man, wenn man auf Alizarinbordeaux bei Ggw. von Ammoniak und eines Salzes der schwefligen S. Salze der Überschwefelsäure einwirken läſst. Man kann auch Sulfosäuren des Alizarinbordeaux selbst darstellen, indem man dieses in alkalischer Lsg., aber bei Abwesenheit von Ammoniak, bei Ggw. eines Salzes der schwefligen S. mit Salzen der Überschwefelsäure behandelt. (Pbl. **16**. 625. DRP. 82 346. 18/11. 93. — V. Zus.-Pat. zu 62 019. 14/9. 90.; vgl. C. **92**. II. 343 und IV. Zus.-Pat. zu 79 680.; vgl. C. **95**. I. 1015.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Farbstoffen aus Phtalsäurerhodaminen und substituierten aromatischen Basen.* Die Rhodamine verbinden sich unter Mitwirkung von Phorphoroxychlorid auch mit substituierten aromatischen Basen, wie m-Nitrodimethylanilin zu neuen Farbstoffen. Der so erhaltene Farbstoff ist ll. in W. mit blauroter Farbe, sehr ll. in Essigsäure und Sprit und färbt Wolle blaurot, tannierte Baumwolle rotviolett und weit echter als Rhodamin. (Pbl. **16**. 575. DRP. 81 957. 1/10. 93. Zus.-Pat. zu 75 500. 1/7. 93. vergl. C. **94**. II. 638.)

A. W. Keim, Grünwald b. München, *Herstellung wetterbeständiger Wandmalereien gemäſs* Patent Nr. 19210. Das Verfahren des Patents Nr. 19210, Anspruch 1, wird dahin abgeändert, daſs zur Erhöhung der Bindekraft in dem Untergrund, dem Malgrund und den Farben nach Fertigstellung der Malerei Thonerdesilikate und schwefelsaurer Baryt erzeugt werden. Die Ausführung des Verfahrens besteht darin, daſs auf einen Untergrund aus mit Bariumcarbonat versetztem hydraulischen Cement ein Malgrund aufgetragen wird, welcher aus Bariumcarbonat, Sand und einer durch Brennen von China Clay, eisenfreiem Calciumcarbonat, Kaliwasserglas, Glaspulver und Schwefelnatrium, eventuell unter Zusatz von Pigmenten erhaltenen Masse besteht und mit Kieselfluorwasserstoffsäure aufgeschlossen wird. Die Farben werden mit Bariumcarbonat, Fluorcalcium und Kreide gemischt und mit Wasserglas angerieben. Das mit der Fixierlösung gemäſs Patent Nr. 19210 behandelte Bild wird schlieſslich mit einrr Lösung von Ammonsulfat, eventuell unter Zusatz von Ammoniakalaun behandelt. (Pbl. **16**. 591. DRP. 82 047. 28/9. 93.)

A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. M., *Darstellung blauer basischer Farbstoffe.* Im weiteren Verlauf der Untersuchungen über die Bildung von Oxazinen aus Derivaten des m-Amidophenols hat sich herausgestellt, daſs auch das unsubstituierte m-Amidokresol ($CH_3 : NH_2 : OH = 1 : 2 : 4$) zum Unterschied von seinem niederen Homologen (vgl. Patent Nr. 55059) in sehr wertvolle grün- bis rotblaue Farbstoffe übergeführt werden kann. Die Überführung geschieht wie nach dem Hauptpatent und seinen Zusätzen (Nr. 69820 u. 71250) durch Einwirkung von p-Nitrosoderivaten aromatischer Amine oder von Dichlorimiden, ferner durch Zusammenoxydieren mit aromatischen p-Diaminen, oder endlich durch Erhitzen mit Azofarbstoffen, welche bei der Reduktion p-Diamine liefern. (Pbl. **16**. 605. DRP. 82233. 17/6. 93. — VI. Zus.-Pat. zu 62367. 27/8. 90.; C. **92**. II. 384 u. V. Zus.-Pat. zu 71250; C. **94**. I. 367.)

Schluſs der Redaktion: den 8. Okt. 1895.

Chemisches Central-Blatt.

1895 Band II. Nr. 18. 28. Oktober.

Anorganische Chemie.

W. Vaubel, *Über die Zersetzungsprodukte der Thioschwefelsäure.* Vf. hält gegenüber VORTMAN und W. BOLTON seine Ansicht vom Zerfall der $H_2S_2O_3$ nach folgenden Gleichungen aufrecht:

$$H_2S_2O_3 = H_2S + SO_3; \quad H_2S + SO_3 = SO_2 + S + H_2O;$$
$$2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O; \quad 3H_2S + SO_3 = 4S + 3H_2O.$$

Als Belege hierfür werden wieder angeführt: 1. Bei Zers. mit H_2SO_4 vermehrt sich H_2SO_4 mit der Konzentration der angewandten H_2SO_4, so daſs mit 100%ig. 10% mehr resultieren, als zu erwarten. 2. Ag_2O und $Na_2S_2O_3$ setzen sich um zu den theoretisch berechneten Mengen Na_2SO_4 und Ag_2S. 3. Äthylthioschwefelsaures Na wird durch SS. gespalten in H_2SO_4 und C_2H_5SH. (Ztschr. Elektrotechn. u. Elektrochemie **1895**. 273.) SCHMITZ-DUMONT.

R. Nasini, *Beobachtungen über das Argon.* Durch Berechnungen, welche sich auf die kinetische Gastheorie u. die Thermodynamik gründen, u. durch Betrachtungen über die mutmaſsliche Stellung des Argons in MENDELEJEFF's System kommt Vf. auf Widersprüche, so daſs er der Meinung ist, daſs, falls andere, als die bisher bekannten Thatsachen nicht ein neues Licht bringen, entweder den Deduktionen, die sich auf die kinetische Gastheorie gründen, kein Glauben beizumessen, oder das System von MENDELEJEFF zu verwerfen ist. (Gaz. chim. ital. **25**. II. 37—46. 18/8. [4/6.] Padua. Ist. d. Chim. gen. d. R. Univ.) FROMM.

Henri Moissan, *Untersuchung des amorphen Bors.* Der Vf. stellte nach den Vorschriften von GAY-LUSSAC und THÉNARD, von DEVILLE und WÖHLER, sowie von BERZELIUS amorphes Bor dar und analysierte dasselbe. Es ergab sich, daſs immer ein Präparat mit wenig mehr als 50% freien Bors erhalten wurde, dem auch nach dem Auswaschen mit W. und Salzs. noch Bornatrium, Boreisen, Borwasserstoff, Borstickstoff und Bors. beigemengt war. Das durch Alkalimetalle entbundene Chlor verbindet sich mit dem Alkalimetall und dem Metall des Gefäſses. Reines Bor erhält man durch Einw. von Magnesiapulver auf einen groſsen Überschuſs von Bors. Nach langem Behandeln mit verd. HCl und Flufss. bleibt ein etwa 4% Magnesium enthaltendes Bor zurück, welches durch Eintragen in geschmolzene Bors. von dem Magnesium fast vollständig befreit werden kann und nur noch etwas von dem in SS. unl. Borstickstoff enthält. Arbeitet man im Wasserstoffstrome, so kann man auch diese Verunreinigung vermeiden und erhält dann amorphes Bor mit 99,2 bis 99,6% freien Bors.

Das amorphe Bor hat D. 2,45, ist ein hellbraunes Pulver, und schmilzt noch nicht bei 1500°. Es brennt an der Luft bei Erhitzung auf 700° mit äuſserst hellem, grünlichem Lichte, verbindet sich leicht mit Schwefel und Selen, brennt im Chlorstrome bei 410°, reduziert Kieselsäure und CO, sowie die Oxyde der Schwermetalle. Schwefels. wird zu Schwefeldioxyd und Schwefel, Phorsphors. zu Phosphor reduziert.

Von geschmolzenem Salpeter wird Bor bei 400° nicht oxydiert, wohl aber und sehr heftig von geschmolzenem Kaliumchlorat. Im allgemeinen verbindet sich Bor mit den Metalloïden leichter als mit den Metallen. Mit Stickstoff vereinigt sich Bor nur bei sehr hoher Temperatur. Lsgg. von Permanganat, von Eisenchlorid, von Silbernitrat u. ähnlichen Salzen werden schon in der Kälte durch amorphes Bor reduziert. (Ann. Chim. Phys. [7.] **6**. 296—320. Okt.) BODLÄNDER.

W. Spring, *Untersuchungen über die Bedingungen, unter denen sich Wasserstoffsuperoxyd zersetzt.* H_2O_2 zers. sich katalytisch bei der Berührung mit verschiedenen Substanzen, wenn die physikalischen Bedingungen (Veränderung der Tension bei der Berührung der Körper und osmotischer Druck) der Bildung von W. günstig sind. Jeder Körper, der sich leichter mit W. benetzt oder durchfeuchtet, als mit H_2O_2, vermag eine Zers. in H_2O und O einzuleiten. Lsgg. von H_2O_2, die Salze gel. enthalten, zersetzen sich um so leichter, je höher die Temperatur ist. Eine spezifische Einw. zeigen die einzelnen Salze nicht. Vf. giebt seine Ansichten — besonders nach dieser Richtung — wiederholt mit dem besonderen Bemerken bekannt, dafs sie den Charakter vorläufiger Mitteilungen tragen, die der Bestätigung bedürfen. (Sep. v. Vf.) HAEFCKE.

Roeser, *Über den Einfluſs des Lichtes auf Eisenchloridlösung.* Wenn man eine $FeCl_3$-haltige $FeCl_3$-Lsg. längere Zeit in geschlossenen Gläsern dem Einfluſs des Lichtes aussetzt, so scheidet sich nach einiger Zeit ein Nd. von der Zus. eines Oxychlorids, $FeCl_3.6Fe_2O_3 + 9H_2O$, aus. Im Dunkeln findet diese Ausscheidung nicht statt. Reine Eisenchloridlsg. bleibt in beiden Fällen unverändert. (J. Pharm. Chim. [6.] **2**. 250—52. 15/9.) V. SODEN.

U. Antony und **G. Giglio**, *Über die hydrolytische Zersetzung des Ferrichlorids.* Aus ihren Versuchsreihen ziehen Vff. die folgenden Schlüsse. Eisenchlorid in W. im Verhältnis von 0,008 zum Liter gel., zers. sich innerhalb 48 Stunden völlig zu kolloidalem Ferrioxydhydrat und Salzs. Bei dieser Verd. reagieren die Prodd. der Zers. nicht miteinander. Es liegen Gründe vor, anzunehmen, dafs bei Gegenwart von weniger W. die Zers. zuerst bis zum Hydratchlorid, $FeCl_2(OH)$ und HCl, dann bis $FeCl(OH)_2$ und HCl fortschreitet, so dafs für jeden Verdünnungsgrad ein gewisses Gleichgewicht entsteht. Gelbes Blutlaugensalz reagiert nur mit dem an Cl gebundenen Eisen und bildet mit den Hydratchloriden lösl. Blau u. Ferrihydroxyd. Wird so das obenerwähnte Gleichgewicht durch Blutlaugensalz gestört, so reagieren Eisenoxydhydrat und HCl so lange miteinander unter Rückbildung von Eisenchlorid, als die Verd. nicht grofs genug ist. (Gaz. chim. ital. **25**. II. 1/12. 18/8. [4/6.] Pisa. Lab. d. Chim. gen. d. R. Univ.) FROMM.

M. C. Schuyten, *Einwirkung von Jod in statu nascendi auf Sublimat.* Eine äther. Lsg. von Jodoform u. Sublimat in äquimolekularen Mengen schied, in einem unvollkommen verschlossenen Kölbchen dem Sonnenlicht ausgesetzt, rote, oktaëdrische Krystalle von Quecksilberjodid ab. Die Umsetzung war nahezu quantitativ. Freies Jod wirkt unter denselben Bedingungen auf Quecksilberchlorid nicht ein. (Chem.-Ztg. **19**. 1683. 18/9.) MEYER.

Edgar F. Smith und **Fred. L. Meyer**, *Die Einwirkung von gasförmigen Haloidsäuren auf die Salze der Elemente von Gruppe V des periodischen Systems.* Im Anschluſs an die Prüfung der Einwirkung von HCl-Gas (vgl. S. 752) untersuchten die Vff. die Einw. der übrigen Haloidss. im gasförmigen Zustande. Natriumnitrat wurde durch *Fluſssäure* bei 250° vollständig in Fluornatrium verwandelt. Natriumpyrophosphat wurde durch HF nicht angegriffen. Aus Natriumvanadat wurde durch $1^1/_2$-stündiges Erhitzen im HF-Strome auf 250° etwa die Hälfte der Vanadins. verdrängt.

Auch die Verdrängung der Arsensäure aus Pyroarseniaten war unvollständig. Durch *Bromwasserstoff* wurden Nitrate und Arseniate vollständig, Vanadate unvollständig und Phosphate gar nicht zersetzt. Durch Jodwasserstoff wurden Nitrate u. Arseniate vollständig zersetzt; es traten in beiden Fällen häufige Explosionen auf. (J. Amer. Chem. Soc. **17**. 735—39. September. Univ. of Pennsylvania.) BODLÄNDER.

Edward Sonstadt, *Notiz über die Reduktion von Kaliumplatinchlorid.* Bequemer als durch Erhitzung im Wasserstoffstrome und bei niedrigerer Temperatur kann man Kaliumplatinchlorid durch Erhitzen mit Quecksilber reduzieren. Es entsteht dabei, je nach der Menge des angewandten Quecksilbers, Sublimat oder Calomel:

$$2KPtCl_6 + 4Hg = 2KCl + Pt + 4HgCl.$$
$$2KPtCl_6 + 2Hg = 2KCl + Pt + 2HgCl_2.$$

Es braucht kein grofser Überschufs von Quecksilber angewandt zu werden. Auch in wss. Lsg. wird Kaliumplatinchlorid durch Quecksilber reduziert, und die Ggw. von 1 Teil des Doppelsalzes in 3 000 000 Tln. W. kann auf diesem Wege nachgewiesen werden. (J. Chem. Soc. London **67**. 984—85. Septbr.) BODLÄNDER.

A. Stavenhagen und **E. Engels**, *Über Molybdänbronzen.* Vff. haben durch elektrolytische Zers. von schmelzendem, saurem molybdänsauren Natrium, welches durch Zusammenschmelzen von 10 g Na_2MoO_4 und 3,2 g MoO_3 erhalten wurde, eine der Wolframbronze entsprechende Molybdänbronze erhalten. Dieselbe bildet blaue, metallglänzende Nadeln (quadratische Säulen). Die Analyse ergab die Zus. $Na_2Mo_8O_{15}$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2280—81. 16/9. [13/8.].) MEYER.

Organische Chemie.

R. Lüpke, *Versuche zur Charakteristik des Acetylens.* Es werden die bekannten Eigenschaften und Darstellungsverff. des Acetylens insbesondere aus dem elektrisch gewonnenen Calciumcarbid besprochen und einige Verss. zur Demonstration seiner Eigenschaften angegeben. Dann geht Vf. ausführlicher auf die technische Verwendbarkeit des C_2H_2 ein. Wie die nachstehende Tabelle zeigt, ist C_2H_2 dem H und Leuchtgas an Arbeitsfähigkeit überlegen.

	1 m³ Gas leistet die Arbeit von:		Verbrennung in O		Verbrennung in Luft	
	Cal.	H. P. St.	Temp. Grade	Druck Atm.	Temp. Grade	Druck Atm.
Wasserstoff . . .	3045	4,782	6700	25,5	2653	10,71
Leuchtgas	5400	8,480	7100	27,0	2556	10,35
Acetylen	11 885	21,804	11 178	41,9	3200	12,71

Durch Vergasung des C in Form von C_2H_2 wird theoretisch eine Energieausbeute von 76,2% der durch direkte Verbrennung jener C-Menge erhältlichen gewonnen, während in Form von Leuchtgas nur 25,6% und bei Hinzufügung des im Koks enthaltenen Brennwertes 73,5% erhalten werden. Die zur Gewinnung des CaC_2 nötige Energie ist indes zu teuer, als dafs C_2H_2 für Motorenbetrieb gegenüber dem Leuchtgas vorzuziehen wäre. Die rentabelste Vergasung der Kohle ist im Dowsongas mit 83,5% Nutzeffekt erreicht. Das hohe Reduktionsvermögen des CaC_2 wird vielleicht in der Flufseisenbereitung Verwendung finden. Die durch thermochemische

Rechnungen geführten Deduktionen über Verwendung des C_2H_2 im Beleuchtungswesen zeigen, daſs Acetylenbeleuchtung mit reinem C_2H_2 in der Reginalampe von SCHÜLKE gegenüber dem elektrischen Glühlicht eine Ersparnis von 73,82% giebt. Bei gleichen Kosten mit dem Petroleumlicht der Prometheuslampe erzeugt das C_2H_2-Licht nur $^1/_8$ der Wärme und $^1/_5$ des CO_2. Im Vergleich zu Gasbeleuchtung im Argandbrenner spart C_2H_2-Licht 28,5%. 10 l verflüssigtes C_2H_2 entsprechend 3600 l Gas können eine Reginalampe 7 Tage lang mit 30 N.-K. Lichtstärke brennen lassen. Diese Eigenschaft als auſserordentlicher Lichtakkumulator macht C_2H_2 geeignet zur Beleuchtung von Wagen u. Bojen an Stelle des bisher üblichen Ölgases. Zur Darst. von 1000 kg CaC_2 reichen nach A. FRANK selbst bei Maschinenbetrieb der Dynamos 3400 kg Steinkohlen mittlerer Güte hin, während die aus 1000 kg CaC_2 erhältliche Lichtmenge, durch Leuchtgas erzeugt, das dreifache Quantum guter Steinkohle erfordert; bei Betrieb der Dynamos mit Wasserkraft würde die Kostenersparnis sogar 90% übersteigen. (Bei dieser Kalkulation sind die Nebenprodd. der Gasfabrikation unberücksichtigt. D. Ref.) C_2H_2 ist demnach auch für die nationalökonomisch wichtige Schonung der Kohlenvorräte in Betracht zu ziehen. Carburierung des Leuchtgases mit 11,2 Volumprozenten C_2H_2 erhöht die Lichtstärke einer Schnittbrennerflamme von 16 auf 56 N.-K., aber den Preis von 100 N.-K.-St. auf 23 Pfennige. Vielleicht läſst sich durch Zusatz von C_2H_2 zu Wassergas ein die Konkurrenz mit dem Auergasglühlicht aufnehmendes Licht erzielen. Vf. beschreibt eine Vorrichtung zur Einführung von C_2H_2 in eine Wasserstoffflamme, um dieselbe leuchtend zu machen. Der H passiert auf seinem Wege zum Brenner einen Raum, in welchem zwischen zwei Kohlenspitzen durch einen schwachen elektrischen Lichtbogen C_2H_2 erzeugt wird. Je langsamer H diesen Raum passiert, um so mehr wird C_2H_2 in ihm angereichert und die Leuchtkraft der Flamme erhöht.

	Lichtstärke in N.-K.	Konsum des Leuchtstoffes pro Stunde.	Für 100 N.-K.-St. Konsum.
Stearinkerze	1	0,0092 kg	0,920 kg
Wachskerze	1	0,0077 „	0,770 „
Rüböllampe	4	0,0280 „	0,700 „
Petroleum im 14-linigen Kosmosbrenner	12	0,049 b.	0,400 b.
„ im Prometheusbrenner mit Metallscheibe	29	0,105 „	0,361 „
Petroleum in der Millionlampe	80	0,120 „	0,150 „
„ in der SCHÜLKE'schen Petroleumgaslampe	140	0,207 „	0,148 „
Petroleum in der DÜRR'schen Petroleumgaslampe	3500	3,500 „	0,100 „
Leuchtgas im Schnittbrenner	16	160 „	1000 „
„ im Argandbrenner	20	180 „	900 „
„ im Auerlichtbrenner	57	112 „	192 „
„ im groſsen Invertbrenner	222	732 „	330 „
Ölgas im PINT'schen Brenner	60	150 „	250 „
Wassergas im Fahnehjelmbrenner	31	198 „	640 „
„ im Auerlichtbrenner	70	210 „	300 „
„ carburiert mit Benzol im Schnittbrenner	16,5	198 „	1200 „
C_2H_2 in der Reginalampe	30	21,42 „	71 „
„ + Leuchtgas im Schnittbrenner	56	46 + 361 b.	82 + 698 b.
„ + Luft im Schnittbrenner	46	42,5 + 47,4 b.	96 + 103 b.
Elektrisches Glühlicht	16	48—56 Wattst.	300—350 Wattst.
Elektrisches Bogenlicht	1200	768	64

	Für 100 N.-K.-St.			N.-K.-St. für eine Mark
	Preis: Pfennige	Cal.	m^3 CO_2	
Stearinkerze	130,00	8 100	1,484	77
Wachskerze	300,00	7 890	1,751	33
Rüböllampe	67,00	6 160	?	150
Petroleum im 14-linigen Kosmosbrenner	12,00	2 960	0,806	833
„ im Prometheusbrenner mit Metallscheibe	10,83	2 770	0,722	923
Petroleum in der Millionlampe	4,50	1 110	0,300	2222
„ in der SCHÜLKE'schen Petroleumgaslampe	4,44	1 095	0,296	2250
Petroleum in der DÜRR'schen Petroleumgaslampe	3,00	739	0,200	3333
Leuchtgas im Schnittbrenner	16,00	5 400	0,654	625
„ im Argandbrenner	14,40	4 860	0,588	695
„ im Auerlichtbrenner	4,34	1 040	0,125	2300
„ im großen Invertbrenner	5,33	1 800	0,218	1890
Ölgas im PINT'schen Brenner	6,00	?	?	1660
Wassergas im Fahnehjelmbrenner	4,20	2 167	0,360	2380
„ im Auerlichtbrenner	2,30	1 015	0,169	4350
„ carburiert mit Benzol im Schnittbrenner	6,00	16 610	2,498	1666
C_2H_2 in der Reginalampe	10,33	985	0,150	970
„ + Leuchtgas im Schnittbrenner	23,00	4 900	0,616	435
„ + Luft im Schnittbrenner	13,96	1 328	0,200	716
Elektrisches Glühlicht	21—24,5	?	—	440
Elektrisches Bogenlicht	4,48	?	—	2232

Vorstehend beigefügte Tabelle giebt ein ausführliches Bild über Eigenschaften und Wert vieler Lichtquellen. (Ztschr. Elektrotechn. u. Elektrochemie **2**. 145—53.) SCHMITZ-DUMONT.

F. Anderlini, *Über das Dipropionat des Diäthylacetylenglykols und Beobachtungen über seine höheren Homologen* (vgl. HEINRICH KLINGER und LUDOLF SCHMITZ, **91**. I. 1054). Durch Einw. von Natrium auf Propionylchlorid erhält Vf. das *Dipropionat des Diäthylacetylenglykols*, $\begin{matrix} C_2H_5.C.O.(COC_2H_5) \\ \vdots \\ C_2H_5.C.O.(COC_2H_5) \end{matrix}$, eine etwas ölige Fl., welche im reinen Zustande farblos ist. Die Verseifung dieser Verb. mit alkoh. KOH ergiebt neben Propions. das *Propioïn*, welchem Vf. in Analogie zu den höheren Homologen und nach den Ergebnissen der Bestimmung des Refraktionsindex die Formel $C_2H_5.CO.CH(OH).C_2H_5$ eines *3-Hydroxy-4-ketoesano-(3.4-esanolons)* zuerteilt. Vf. bestimmt die Molekulargrößen der Homologen in Bzl. und Eg., ihre KK. und D. Das *Dipropionat des Diäthylacetylenglykols* zeigt K_6. 105—106°, K_8. 109—110°, $D^{5,6}_4$. 1,008 37, $D^{26,8}_4$. 0,992 36, D^{28}_4. 0,990 32. Das *Dibutyrat des Dipropylacetylenglykols*, K_{24}. 153 bis 155° u. D^{20}_4. 0,943 24, das *Diisovalerat des Diisobutylacetylenglykols*, $K_{4,5—5}$. 140 bis 141°, K_8. 146—147°, $K_{9—10}$. 150—153°, $D^{20,7}_4$. 0,913 20, $D^{6,3}_4$. 0,930 65, $D^{24,5}_4$. 0,918 78. Das *Propioïn* hat K_{237}. 132—133°, $D^{16,6}_4$. 0,942 88, das *Butyroin* $K_{154—155}$. 150—154° und $D^{16,7}_4$. 0,911 66, das *Isovaleroïn* K_{97}. 153—155° und $D^{17,4}_4$. 0,902 56. (Gaz. chim. ital. **25**. II. 46—57. 18/8. [4/6.] Padua. Istit. d. Chim. gen. d. R. Univ.) FROMM.

G. Massol, *Über die Schmelzpunkte und Erstarrungspunkte einiger Fettsäuren.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 865—70. — C. **95**. II. 478.) ARENDT.

G. Errera, *Einwirkung des Hydroxylamins auf Bernsteinsäureanhydrid.* Ein Mol. Bernsteinsäureanhydrid und 2 Mol. Hydroxylamin reagieren unter Bildung des Hydroxylaminsalzes der Succinylhydroxams. Verwendet man nur 1 Mol. Hydroxylamin u. 1 Mol. Natriumäthylat, so entsteht das Natriumsalz der Succinylhydroxamsäure. In NH_3-Lsg. wird dieses Natriumsalz durch $^1/_2$ Mol. Chlorbarium in das Bariumsalz I., durch einen Überschufs von Chlorbarium in das Bariumsalz II., welches bei 115° sein W. verliert, verwandelt.

I.

$$\begin{matrix} CH_2.C(NOH).OH & & OH.(HON)C.CH_2 \\ \dot{C}H_2.COO & \text{———Ba———} & OOC.\dot{C}H_2 \end{matrix}$$

II.

$$\begin{matrix} CH_2.CNO_2H \\ \dot{C}H_2\ .\ COO \end{matrix}\!\!>\!Ba + 4H_2O.$$

Durch Zers. eines dieser Bariumsalze mit der genau berechneten Menge H_2SO_4 erhält man die *Succinylhydroxamsäure*, $COOH.CH_2.CH_2.C(NOH)OH$, als zähe M., welche aber nicht ganz frei von Bernsteins. ist. Die freie Succinylhydroxams. giebt sofort mit Eisenchlorid die intensive Farbenrk. der Hydroxamss. Durch Erhitzen mit Acetylchlorid wird der Hydroxams. erst W. entzogen und das entstehende Prod. sodann acetyliert; so entsteht *Acetylsuccinylhydroxylamin*, $\begin{matrix} CH_2.CO \\ \dot{C}H_2.CO \end{matrix}\!\!>\!NO.C_2H_3O$, F. 129—130°, grofse, dimetrische Krystalle aus Bzl. (a : b : c = 0,998 256 : 1 : 0,459 446), welche sich durch längere Berührung mit W. in Essigs. und Succinylhydroxylams. zers. Bleibt die Succinylhydroxams. längere Zeit in trockener Umgebung, so nimmt sie krystalline Struktur an u. verwandelt sich in *Succinylhydroxylamin*, $\begin{matrix} CH_2.CO \\ \dot{C}H_2.CO \end{matrix}\!\!>\!NOH$, welches in wss. Lsg. die Farbenrk. mit Eisenchlorid anfangs nur schwach, später, oder nach dem Erwärmen, oder nach dem Zusatz von KOH stärker giebt. Mit alkoh. NH_3 bildet das Succinylhydroxylamin ein Salz, F. 175°, monokline Krystalle, für welches Vf. die Formel $\begin{matrix} CH_2.CO.NOH\ .\ CO.CH_2 \\ \dot{C}H_2.CO.NO(NH_4).CO.\dot{C}H_2 \end{matrix}$ für wahrscheinlich hält. — Mit Succinylchlorid reagiert Hydroxylamin unter Bildung derselben Prodd., wie mit dem Anhydrid. — Vf. vergleicht zum Schlufs die eben beschriebenen Verbb. mit den Phtalyl- und Camphorylhydroxamss. (Gaz. chim. ital. **25**. II. 25—37. 18/8. [14/6.] Messina. Lab. d. Chim. gen. d. R. Univ.) FROMM.

F. Zecchini, *Beitrag zum Studium organischer Verbindungen mit tetravalentem Sauerstoff.* FRIEDEL hat die Existenz einer Verb. $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!O\!<\!\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}$ wahrscheinlich gemacht, Vf. versucht, eine Verb. $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!O\!<\!\begin{matrix} J \\ CH_3 \end{matrix}$ darzustellen. Bei —18° zusammengebracht, zeigen *Methyläther* und Jodmethyl eine bemerkenswerte Volumvermehrung, wahrscheinlich durch die Kondensation des Methyläthers. Das Prod. destilliert bei 0—1°; das Destillat ist Methyläther, welcher etwas Jod enthält. Durch Bestimmung des F. von Lösungsmitteln, in denen Methyläther mit HCl oder Jodmethyl zusammengebracht wird, versucht Vf., mit negativem Erfolge die Existenz neuer Verbb. nachzuweisen. (Gaz. chim. ital. **25**. II. 58—63. 18/8. [4/6.] Padua. Istit. d. Chim. gen. d. R. Univ.) FROMM.

Duyvené de Witt, *Verfahren zur Darstellung von Mannose.* Vf. prüfte das von HERZFELD vorgeschlagene Verf. der Spaltung der Phenylhydrazone der Zucker mit Benzaldehyd auf seine Nutzbarmachung zur Darst. von Mannose. 1 kg Steinnufsabfälle wurden mit 2 l 6%ig. HCl 6 Stdn. erhitzt, die M. koliert, mit h. W. ausgewaschen, mit festem Na_2CO_3 neutralisiert, nochmals filtriert und mit Tierkohle

entfärbt. Die Gesamtfl. (3560 ccm) enthielt ca. 57—58 g Mannose. Es wurde die entsprechende molekulare Menge Phenylhydrazinchlorhydrat (mit überschüssigem Natriumacetat in W. gel.) hinzugesetzt. Die sich ausscheidenden Krystalle wurden am Rückflußkühler mit einem Gemisch von Benzaldehyd, A. und W. 2 Stunden erhitzt und abfiltriert. Das mit Ä. gewaschene gelbe Filtrat lieferte beim Eindampfen im Vakuum einen Sirup, der ca. 89,6% Mannose enthielt. Das Verf. scheint demnach im gedachten Sinne brauchbar zu sein. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1895**. 794—95.)
HAEFCKE.

J. Cavalier, *Über die Phosphorsäureester des Allylalkohols. Allylphosphorsäure.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 885—88. — C. **95**. II. 360.) ARENDT.

E. Grimaux, *Einwirkung von Chlorzink auf Resorcin.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 899—901. — C. **95**. II. 362.) ARENDT.

G. Errera, *Einwirkung von Hydroxylamin auf Methylphtalat.* Sowohl aus Methylphtalat, welches mit Phtalsäure, Methylalkohol und HCl bereitet ist, als auch aus solchem, welches mittels Silberphtalat und Jodmethyl dargestellt ist, erhält Vf. bei Einw. von Hydroxylamin neben Phtals. eine saure Verb., welche mit Eisenchlorid die charakteristischen Rkk. der Monohydroxamss. giebt, und welche er als *Phtalylhydroxylamin* anspricht. Durch Einw. von Essigsäureanhydrid, nicht aber von Acetylchlorid, auf diese Hydroxamsäure oder ihr Natriumsalz erhält Vf. das *Acetylphtalylhydroxylamin*, $C_6H_4\begin{cases}C{=}NOC_2H_3O\\ \\ CO\end{cases}>O$, F. 181°, welches durch W. in seine Komponenten zerfällt, monoklin krystallisiert (a : b : c = 1,977 84 : 1 : 1,110 35) und durch NH_3 momentan gespalten wird, indem sich rote Krystalle des Ammoniumsalzes des Phtalylhydroxylamins absetzen. (Gaz. chim. ital. **25**. II. 21—25. 18/8. [4/6.] Messina. Lab. Chim. gen. d. R. Univ.) FROMM.

W. Vaubel, *Über die bei der Bildung von Azofarbstoffen sich zeigenden Gesetzmäßigkeiten.* Die bei der Bildung der Azofarbstoffe sich zeigenden Regelmäßigkeiten sind den Erscheinungen bei der Bromierung aromatischer Verbb. sehr ähnlich. Nach GRIESS ist der Eintritt der Azogruppe in den Benzolkern an die Ggw. einer OH- oder NH_2-Gruppe gebunden (z. B. Phenoldiazobenzoldiazotoluol und Resorcindisazofarbstoffe (WALLACH). Substituenten in m-Stellung zur NH_2- oder OH-Gruppe wirken nicht hindernd, die Gruppen NO_2, Halogen, Alkyl, SO_3H, COOH nicht in o- oder p-Stellung, desgleichen der Chinonsauerstoff. Die COOH-Gruppe ist in p-Stellung durch die Azogruppe ersetzbar: Diazobenzol und p-Oxybenzoës. vereinigen sich unter Abspaltung von CO_2. — Wenn in o- oder p-Stellung alkylierte oder nicht alkylierte NH_2- oder OH-Gruppen vorhanden sind, so findet eine Kombination nur ausnahmsweise statt: Brenzkatechin giebt nach O. N. WITT und FR. MEYER mit Diazolsg. Farbstoffe. Ist die Amidogruppe alkyliert, so wirkt sie doch substituierend auf die Azogruppe ein, z. B. Bildung von Dimethylanilinorange aus Dimethylanilin und Diazobenzolsulfosäure. Alkylierte OH-Gruppen verbinden sich nicht mehr. — Bei der Substitution der Azogruppe in o- und p-Stellung geht wahrscheinlich eine Anlagerung derselben an NH_2 oder OH voraus, z. B. Zwischenverbb. bei der Darst. der Kongofarbstoffe.

Unter gewissen Bedingungen findet Substitution überhaupt nicht oder nur wenig statt, die Einführung der Azogruppe in den Kern des Anilins ist schwierig, bei Toluidin unvollkommen. Xylidin läßt sich dagegen leicht zu Azoverbb. kombinieren (DRP. Nr. 67 991). — Pyrrol bildet Azo- und Diazoverbb. Dieses steht mit der vom Vf. entwickelten Theorie über die Konstitution des Pyrrols (**94**. II. 840) im Einklang. — Thiënylmerkaptan, C_4H_3SSH, bildet mit Diazolsg. nach BIEDERMANN

Kombinationen, Phenylmerkaptan nicht. — α-Naphtalinderivate verhalten sich wie o-substituierte Benzolderivate, bei den β-Verbb. wird nur die α-o-Stellung besetzt. — Vf. schließt aus seiner Unters., daß die Darst. der Azofarbstoffe mit der Bromierung der OH- u. Amidoverbb. vergleichbar ist. (J. pr. Chem. **52**. 284—88. 3/10.) Hesse.

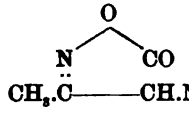
A. Peratoner u. **G. Oddo**, *Über die Zersetzung einiger Triazotüre.* Vf. untersuchen die gasförmigen Prodd. der Zers. stickstoffwasserstoffsaurer Salze auf die Ggw. von *Argon*, in der Voraussetzung, daß diese Gase reich an Argon sein müßten, falls dasselbe nichts weiter als tripolymerer Stickstoff ist. In der That finden Vff. in allen Fällen nur äußerst geringe Mengen von Argon, welche wohl der im Abschlußwasser enthaltenen Luft entstammen und nicht Zersetzungsprodukte des Azoimids sind. — Bei der Verseifung des *Triazo-p-nitrobenzols* beobachten Vff. im Gegensatz zu Noelting, Grandmougin und Michel (**93**. I. 86), daß sich nur im Anfang der Operation Gas entwickelt, u. daß die Bildung des Nitranilins rasch eintritt, während die Bildung der Stickstoffwasserstoffsäure erst bei längerer Einw. der KOH zu Ende geht. Das bei dieser Rk. gewonnene Gas wird mit Sauerstoff gemischt; durch das Gemenge lassen Vff. den elektrischen Funken schlagen. Nach Beendigung der Rk. wird der überschüssige Sauerstoff durch Pyrogallat entfernt. So hinterbleibt nur ein äußerst geringes Quantum an Argon. Auch das durch Elektrolyse des Azoimidnatriums am positiven Pol gewonnene Gas bestand nur aus Stickstoff und Sauerstoff mit Spuren von Argon. Das Mißverhältnis von ausgeschiedenem Stickstoff zum Wasserstoff erklärt sich durch die Ggw. von HNO_3 in der Lsg. Salpetrige Säure ist nicht vorhanden. Bei der Elektrolyse der Stickstoffwasserstoffs. entwickelt sich nur Stickstoff und Wasserstoff. Die S. leistet gegen den Strom einen großen Widerstand. Ein Teil des ausgeschiedenen nascierenden Wasserstoffes wirkt reduzierend, so daß sich in der Fl. nicht indifferente Mengen von NH_3 finden. Auch das bei der Explosion von Azoimidsilber gewonnene Gas besteht nur aus Stickstoff neben Spuren von Wasserstoff. (Gaz. chim. ital. **25**. II. 13—21. 18/8. [27/5.] Palermo. Chem. Univ.-Inst.) Fromm.

A. Hantzsch und **O. W. Schultze**, *Über die Derivate der Benzoldiazocarbonsäuren.* Aus den Diazoamiden bilden sich Amide der Benzolhydrazocarbonsäuren, $C_6H_4X.NH.NH.CO.NH_2$, d. i. Semicarbazide, wohin auch die durch H_2S aus den Diazocyaniden hervorgehenden Körper, die Benzolhydrazothiamide, $C_6H_4.NH.NH.CS.NH_2$, gehören. Durch Addition der Blaus. an die Cyangruppe entstehen die Imidocyanide der Benzoldiazocarbonss., $R.N:N.C(NH).CN$, die beim Kochen mit W. Blaus. abspalten und Diazocarbonsäureamide liefern. Durch Reduktion entsteht aus ihnen Imidocyanid der Benzolhydrazocarbonsäure, $R.NH.NH.C(NH).CN$. Die Derivate der Benzoldiazocarbonsäuren gehören der Antireihe an. *p-Nitrobenzoldiazocarbamid*, $NO_2C_6H_4.N:N.CO.NH_2$, entsteht durch Kochen von Nitrobenzoldiazocyanid mit 75 Tln. W. am Rückflußkühler; rubinrote Nadeln; F. 183°; ziemlich ll. in A., weniger in Ä. und h. W.; in k. W. swl. *p-Chlorbenzoldiazocarbamid*, $ClC_6H_4.N:N.CO.NH_2$, ebenso erhalten; lange, orangefarbene Nadeln; F. 182°; zl. in A.; weniger in Ä.; l. in k. W. *p-Chlorbenzoldiazocarbonsaures Kalium*, $ClC_6H_4.N:N.COOK$, erhält man durch Lösen von Amid in gerade hinreichender Menge A. unter gelindem Erwärmen, Versetzen mit Kalilauge, Erhitzen zum Sd., Filtrieren u. Erkalten unter Luftabschluß; glänzende, goldgelbe Blätter, die sich leicht zersetzen. Das Salz verpufft beim Eintragen in Schwefels. und beim Erhitzen. Durch Mineralss. wird die sich leicht zers. freie Säure abgeschieden. *p-Nitrobenzoldiazocarbonsaures Kalium*, $NO_2C_6H_4.N:N.COOK$, braune Nadeln mit dem vorigen ähnlichen Eigenschaften. — Diazoimidoäther entstehen durch Einw. weniger Tropfen verd. Natronlauge auf die alkoh. Lsg. des Syn- und Antidiazocyanids und Ausfällen durch W. *Äthylimidoäther der Nitrobenzoldiazocarbonsäure*, $NO_2C_6H_4.N:N.C(NH).OC_2H_5$; orangerote

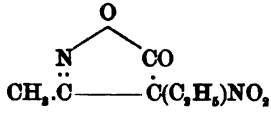
Nädelchen; F. 73°; l. in A. — *Methylimidoäther der Nitrobenzoldiazocarbonsäure*, $NO_2C_6H_4.N_2.CNH(OCH_3)$, bildet orangefarbene Nadeln vom F. 128—129°. *Methylimidoäther der Chlorbenzoldiazocarbonsäure*, $ClC_6H_4.N_2.CNH(OCH_3)$, gelbbraune Nadeln vom F. 69°. *Chlordiazobenzoltolylguanidin*, $ClC_6H_4.N_2.C(NH).NH.C_7H_7$, entsteht, wenn man gleichmolekulare Mengen von Chlordiazobenzolcyanid u. p-Toluidin in alkoh. Lsg. mit NaOH versetzt und mit W. fällt; licht rotbraune, stark lichtbrechende Krystalle; F. 167°; ll. in A. und Ä.; wl. in Lg. — *Chlorbenzolhydrazocarbamid*, $ClC_6H_4.NH.NH.CO.NH_2$, entsteht durch Reduktion des Chlorbenzoldiazocarbamids in alkoh. Lsg.; weiſse Kryställchen vom F. 232°. — *Chlorbenzolhydrazothiocarbamid*, $ClC_6H_4.NH.NH.CS.NH_2$, entsteht durch Einleiten von H_2S in die alkoh. Lsg. von Syn- oder Antichlordiazocyanid; weiſse Nadeln vom F. 198°. — *Dicyanphenylhydrazin*, $C_6H_5.NH.NH.C{<}^{NH}_{CN}$, entsteht durch Reduktion des Imidocyanids der Benzoldiazocarbonsäure mit Zinkstaub und Eg. in alkoh. Lsg.; Nadeln vom F. 165°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2073—82. 16/9. [14/8.].) HAEFCKE.

Milorad Jovitschitsch, *Über die Konstitution eines Oxydationsproduktes des Oximidomethylisoxazolons*. Vf. erhielt durch Oxydation mit HNO_3 (D. 1,2) ein Prod., für das er die Konstitution I. annimmt, indem die Gruppe (NOH) zuerst in H.NO übergeht, u. diese zu HNO_2 oxydiert wird. Verfasser behandelte das bei 100° scharf getrocknete Silbersalz des Nitromethylisoxazolons, in A. suspendiert, 20 Min. lang am Rückfluſskühler mit Äthyljodid. Das Äthylnitromethylisoxazolon von der Formel II.

I.



II.



bildet lange, seideglänzende Nadeln vom F. 68°; in W. fast unl., von süſsem Geschmack. — *Nitromethylisoxazolonphenylhydrazin*, $C_4H_4N_2O_4.NH_2.NH.C_6H_5$, in A. ziemlich ll., gelbe Nadeln. *Nitromethylisoxazolonanilin*, $C_4H_4N_2O_4.NH_2.C_6H_5$, in A. ziemlich ll., in W. wl. und in Ä. fast unl., Nadeln. *Nitracetoxim*, $CH_3.C(NOH).CH_2.NO_2$, gelbes, in W. und Alkalien ll. Öl. Durch Eintragen von Br in die wss. Lsg. des Nitromethylisoxazolons entsteht die *Dibromverbindung* $C_5H_4Br_2N_2O_5$; Nadeln vom F. 86°; unl. in W. — Längere Zeit der Luft ausgesetzt, zerflieſst der Körper und geht unter Abspaltung von HBr in die *Monobromverbindung*, $C_5H_3BrN_2O_5$, über, ein im Vakuum erstarrendes Öl vom F. 62°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2093 bis 2101. 16/9. [15/8.] Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab.) HAEFCKE.

Th. Curtius, *Hydraxide und Axide organischer Säuren*. VIII. Abhandlung. **A. Struve** u. **R. Radenhausen**, 32. *Über Axide substituierter Benzoësäuren*. Auſser durch Einw. von Natriumnitrit auf Säurehydrazide (vgl. VII. Abhandlung) können die Säureester des Stickstoffwasserstoffs auch durch Einw. von Diazobenzolsalzen auf diese Hydrazide nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Nitrobenzhydrazid.}}{C_6H_4(NO_2)CO.NH.NH_2} + \underset{\text{Diazobenzolsulfat.}}{C_6H_5N_2.HSO_4} = \underset{\text{Nitrobenzazid.}}{C_6H_4(NO_2)CON_3} + \underset{\text{Anilinsulfat.}}{C_6H_5.NH_2.H_2SO_4}$$

dargestellt werden. Diese Methode hat Wichtigkeit für die Darst. von Amidobenzaziden, weil bei der Darst. mittels Natriumnitrit die NH_2-Gruppe auch mit in Rk. tritt. — Die substituierten Benzazide sind l. in A., Ä., Bzl., Chlf., unl. in Wasser, stechender Geruch, bei Temperaturen oberhalb des F. verpuffend, mit NaOH gekocht in Stickstoffnatrium und substituierte Benzoëss. zerfallend. Beim Kochen mit W

entstehen unter Entwicklung von N und CO_2 die substituierten Harnstoffe nach der Gleichung:

$$2C_6H_4(NO_2)CON_3 + H_2O = 2N_2 + CO_2 + (C_6H_4(NO_2)NH)_2CO,$$
Nitrobenzazid. Dinitrophenylharnstoff.

beim Kochen mit A. entstehen Urethane.

m-Nitrobenzazid, $C_6H_4(NO_2)CON_3$, entsteht beim Eintragen einer wss. Lsg. von Natriumnitrit in eine Lsg. von m-Nitrobenzhydrazid in verd. HNO_3, andererseits durch Einw. von Diazobenzolsulfat auf m-Nitrobenzhydrazid, weiße Blättchen, F. 68°. — *Di-m-nitrocarbanilid*, gelbe Nadeln, F. 234°. — *Tetranitrocarbanilid*, durch Einw. von HNO_3 auf das vorige Prod. erhalten, gelbe Nadeln. — m-Nitrophenylurethan, $C_6H_4(NO_2)NH.CO_2.C_2H_5$, durch Kochen von m-Nitrobenzazid mit absol. A. erhalten, gelbe Nadeln, F. 56°, unl. in W. — *o-Nitrobenzazid*, nach beiden Methoden dargestellt, gelbe Prismen, F. 36°. — *p-Nitrobenzazid*, farblose Blättchen, F. 69°. — *Di-p-nitrocarbanilid*, gelbe Nadeln, F. über 260°, unl. in W. — *p-Nitrophenyläthylurethan*, $C_6H_4(NO_2)NH.CO_2.C_2H_5$, gelbe Nadeln, F. 129°. — o-Brombenzhydrazid, aus o-Brombenzoëster und Hydrazinhydrat, farblose Nadeln, F. 153°, wl. in W. — *m-Oxybenzhydrazid*, aus m-Oxybenzoëster u. Hydrazinhydrat, F. 150°. — *Benzal-m-oxybenzoylhydrazin*, durch Schütteln der wss. Lsg. von m-Oxybenzhydrazid mit Benzaldehyd erhalten, F. 205°. — *m-Oxybenzazid*, nach beiden Methoden aus dem Hydrazid dargestellt, F. 95°, wl. in Lg. Di-m-oxycarbanilid, F. 220°. — *p-Oxybenzhydrazid*, glänzende Blättchen, F. 260°. — *Benzal-p-oxybenzoylhydrazin*, F. 218°. — *p-Oxybenzazid*, weiße Nadeln, F. 132°, wl. in Lg., beim Erhitzen mit A. in einen schwach explosiven Körper, F. 105—110°, verwandelt. — *Di-p-oxycarbanilid*, farblose Nadeln, F. 230°, l. in Alkalien. — *o-Oxybenzhydrazid*, aus Salicylsäuremethylester u. Hydrazinhydrat, farblose Blättchen, F. 145°. — *Benzal-o-oxybenzoylhydrazin*, F. 230°. — *o-Oxybenzazid*, nach beiden Methoden dargestellt, rhombische Platten, F. 27°, zu Thränen reizender Geruch. — *Di-o-oxycarbanilid*, weiße Nadeln, F. 125°.

m-Amidobenzhydrazid, $C_6H_4(NH_2).CO.NH.NH_2$, durch Kochen von m-Amidobenzoësäureäthylester mit Hydrazinhydrat erhalten, F. 77°, ll. in k. W. und A. — Salzsaures m-Amidobenzhydrazid, $C_6H_4(NH_2)CO.NH.NH_2.2HCl$, F. 265°. — *Benzal-m-amidobenzoylhydrazin*, F. 180°. — *m-Amidobenzazid*, mit Diazobenzolsulfat dargestellt, aus A. mit W. gefällt, hellgelbe Nadeln, F. 85°, ll. in Ä., l. in Bzl. u. Lg. (J. pr. Chem. **52**. 227—42. 3/10. [Juni 1893.] Kiel. Univ.-Lab.) Hesse.

Th. Curtius, *Hydrazide und Azide organischer Säuren*. IX. Abhandlung. **Th. Curtius**, 32. *Das Hydrazid und Azid der Hippursäure*. Das Hippurhydrazid war das erste Säurehydrazid, welches dargestellt wurde (Ber. **23**. 3030). Durch das Azid desselben wurde zuerst der Stickstoffwasserstoff entdeckt. Dieses Hippurazid, $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CON_3$, wurde früher (Ber. **24**. 3343) als *Diazohippuramid* beschrieben. Genauere Analysen haben dargelegt, daß die Verb. 1 Mol. H_2O weniger enthält, und daß dieselbe als einfaches Azid der Hippurs. zu betrachten ist (**24**. II. 842). — Hippurhydrazid, $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.NH.NH_2$, und seine Derivate. — *Darstellung von Hippurhydrazid*. Hippurhydrazid bildet sich bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf Hippursäureester (Nebenprodukt Dihippurylhydrazin) auf Hippuramid (Nebenprod. ebenfalls Dihippurylhydrazin), auf Hippurazid und auf Hippurglykolsäureester. Letztere Rk. geht nach der Gleichung vor sich:

$$C_6H_5CO.NH.CH_2.CO.OCH_2.CO_2.C_2H_5 + 2N_2H_4.H_2O = C_6H_5CO.NH.CH_2.CO.NH.NH_2$$
Hippurglykolester. Hippurhydrazid.

$$+ CH_2(OH)CO.NH.NH_2 + C_2H_5OH + 3H_2O.$$
Glykolhydrazid.

Derivate des Hippurhydrazids. Chlorhydrat, wenig hygroskopisch. — Pt-Doppelsalz, $(C_6H_5CO.NH.CH_2.CO.NHNH_2)_2.PtCl_2$, feine Nadeln. — *Hippurylbenzalhydrazin*, $C_6H_5CO.NH.CH_2.CO.NH.N{=}CH.C_6H_5$, silberglänzende Blättchen, F. 182°, unlösl. in W. und Ä., ll. in k. A. — *Hippurylcinnamalhydrazin*, gelbliche Prismen, F. 201,5°. — *Symmetrisches Acetylhippurylhydrazin* entsteht nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Hippurazid.}}{C_6H_5CO.NH.CH_2.CON_3} + \underset{\text{Acethydrazid.}}{CH_3.CO.NH.NH_2} =$$

$$N_3H + \underset{\text{Hippuracetylhydrazin.}}{C_6H_5CO.NH.CH_2.CO.NH.NH.CO.CH_3},$$

farblose Nadeln, F. 186°, ll. in A., zerfällt bei Digestion mit verd. H_2SO_4 in Essigsäure und Hippurhydrazid. — *Symmetrisches Hippurylphenylhydrazin*, bildet sich bei Einw. von Phenylhydrazin auf die ätherische Lsg. von Hippurazid, silberglänzende Blättchen, F. 182,5°, unl. in W., wl. in k. A., fast unl. in Ä., gegen Alkali beständig. — *Hippurylnitrosophenylhydrazin*, gelbes Krystallpulver, F. 128°, ll. in A., unl. in W., zerfällt beim Kochen mit W. nach der Gleichung:

$$C_6H_5CO.NH.CH_2.CO.NH.N(NO).C_6H_5 = \underset{\text{Diazobenzolimid.}}{C_6H_5N_3} + \underset{\text{Hippursäure.}}{C_6H_5.CO.NH.CH_2COOH}.$$

Hippurylphenylacetylhydrazin, weiße Nadeln, F. 155°. — *Dihippurylhydrazin*, $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.NH$ / $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.NH$, entsteht als Nebenprod. bei Darst. des Hippurhydrazids, swl. Pulver, aus Eg. in Krystallschuppen, F. 268—269°, krystallisierend, in Alkali l., durch SS. wieder ausgefällt, fast unl. in Ä., A. oder sd. W., entsteht auch beim Erhitzen von gleichen Mol. Hippurhydrazid und Hippursäureester.

Hippurazid, $C_6H_5CONHCH_2CON_3$, und seine Derivate. — *Darstellung des Hippurazids* durch Zusatz von wss. Natriumnitritlsg. (28 g auf 4 l W.) zu 60 g Hippurhydrazid und Hinzufügen von 100 g Eg. zur filtrierten Lsg. bewirkt, aus Ä. oder Bzl. umkrystallisiert, farblose Nadeln, F. 98°, unl. in W., ll. in k. A., Chlf., Eg., giebt nicht LIEBERMANN's Rk., ll. in Alkali zu einer blau fluoreszierenden Lsg. — Rkk. des Hippurazids, welche unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoff verlaufen. — *Hippurazid u. Alkalien oder wie Alkali wirkende Mittel.* Die Einw. von Alkalilauge, NH_3, Anilin, p-Toluidin, m-Toluylendiamin, Hydrazinhydrat, Phenylhydrazin u. Acethydrazid auf Hippurazid findet stets in derselben Weise statt, daß Stickstoffwasserstoff abgespalten wird, u. der Rest des einwirkenden Körpers sich mit dem Hippuryl verbindet. Mit NaOH findet z. B. die Rk. statt:

$$C_6H_5CONHCH_2CON_3 + 2NaOH = N_3Na + H_2O + \underset{\text{Hippursaures Na.}}{C_6H_5CONHCH_2COONa}$$

Intermediär bildet sich dabei ein in Lösung blau fluoreszierendes Salz, vielleicht das Salz $C_6H_5CONHCH_2CO.NH.N_2.ONa$. — Das bei der Reaktion mit Anilin entstehende *Hippuranilid*, $C_6H_5CO.NHCH_2CONHC_6H_5$, krystallisiert aus h. A. in Prismen, F. 208,5°, entsteht auch beim Kochen von Hippurs. mit Anilin. — *Nitrosohippuranilid* (?), F. 195—197°, zll. in A. und Ä., unl. in W. — *Hippur-p-toluidid*, farblose Nadeln, ll. in h. A. und Eg., swl. in W., k. A. und A. — *Hippur-p-toluylendiamid*, aus A. in glänzenden Blättchen, F. 205°, erhalten. — Die stärker basischen Hydrazine wirken auf Hippurazid wie die Alkalien, desgleichen die primären Acidylhydrazide. Werden dieselben aber in Aceton gelöst, d. h. als ihre Kondensationsprodd. angewandt, so entstehen unter Entw. von N und unter Umlagerung Derivate des Semicarbazids. So entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_5CONHCH_2CON_3 + C_6H_5CONHNH_2 =$$

$$N_3 + CO{<}\begin{matrix}NH.(CH_2NHCO.C_6H_5)\\NH.NH.(CO.C_6H_5)\end{matrix}$$

aus Hippurazid und Benzhydrazid das sog. *Hippenylbenzoylsemicarbazid.*

Derivate, welche Hippurazid unter Abspaltung von Stickstoff liefert. Verlauf der Rkk. war schwerer festzustellen, als beim Benzazid, da das Hippurazid viel empfindlicher ist. Die Reaktionsprodd. sind alle krystallinisch, doch ist noch nicht festgestellt, ob dieselben nicht etwa durch Umänderung des Hippursäuremoleküls entstanden sind. Bei den meisten Rkk. erlitt das Prod. eine Umlagerung, das mit der CO-Gruppe verbundene N-Atom des Stickstoffwasserstoffrestes (N_3-) begiebt sich zwischen die CO-Gruppe u. den Kern. — *Hippurazid u. Wasser. Dihippenylharnstoff,* $CO(NH.CH_2NHCOC_6H_5)_2$, bildet sich bei Digestion von Hippurazid und W., bis keine Gasentwickelung mehr stattfindet. („Hippenyl" wird das umgelagerte Radikal der Hippurs. genannt). Der Harnstoff krystallisiert in farblosen Nadeln, F. 246°, fast unl. in W. Beim Erhitzen mit konz. HCl zerfällt derselbe in Benzoës., NH_4Cl, CO_2 und Formaldehyd. — *Hippenylcarbanil,* $C_6H_5CO.NHCH_2N{:}CO$, entsteht auch beim Kochen des Hippurazids mit W., F. 233°, zerfällt beim Erhitzen mit verd. SS. in Benzoës., NH_3, CO_2 und Formaldehyd. — Körper $C_9H_8N_2O$, entsteht als drittes Reaktionsprod. beim Kochen von Hippurazid mit W., F. 98°, Konstitution noch nicht aufgeklärt. — *Zersetzung von Hippurazid ohne den Eingriff eines fremden Körpers.* Sowohl beim Verpuffen wie beim Erhitzen mit Bzl. bildet sich eine Verb. $C_9H_8N_2O$, welche wahrscheinlich mit der vorst. Verb. identisch ist.

Hippurazid und Alkohole reagieren nach der Gleichung:

$$C_6H_5CONHCH_2CO.N_3 + R.OH = C_6H_5CONHCH_2NHCOOR + N_2.$$
Hippenylurethan.

Die entstehenden Körper haben entsprechende Eigenschaften wie die aus Benzazid und Alkoholen entstehenden Phenylurethane, zerfallen beim Erhitzen mit HCl auf 100° (Rohr) in Benzoës., NH_3, CO_2, Formaldehyd und den betreffenden Alkohol. — Hippenyläthylurethan, F. 162°, die Verb. verhält sich wie eine Base, unzersetzt destillierbar. — Hippenylmethylurethan, F. 162°. — Hippenylbenzylurethan, F. 162°. — *Hippurazid und Halogenalkyle.* Feuchtes Hippurazid reagiert mit C_2H_5J im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5CONHCH_2CON_3 + H_2O + C_2H_5J = HJ + C_6H_5CONHCH_2NHCO_2.C_2H_5$$
Hippenyläthylurethan.

Diese Rk. scheint für die Formel $C_6H_5CONH.CH_2.CONH.N_2.OH$ des feuchten Hippurazids zu sprechen. — *Hippurazid und Halogene.* Mit Br entsteht Dibromhippenylcarbanil, nur im trockenen Zustande beständig, bildet mit NaOH ein farbloses Öl, im Überschufs l. — Durch Einw. von J konnte keine entsprechende Verb. gewonnen werden, es entstand Hippenylcarbanil. Nach neuen Verss. wurde reines Hippurazid von einer äth. Jodlsg. kaum angegriffen, selbst nicht nach mehrstündigem Kochen. — *Hippurazid und Halogenwasserstoff.* Durch Einw. von trockener HCl auf die äth. Lsg. entstand eine krystall. Verb., vielleicht eine Verb. von HCl mit Hippenylcarbanyl. — *Hippurazid und Aldehyde.* Mit Benzaldehyd und Paraldehyd entstanden in Nadeln krystall. Prodd., deren Konstitution noch nicht aufgeklärt ist. — *Hippurazid und Säureamide.* Mit Benzamid, Acetamid, desgleichen mit Benzoëster, Essigester und Essigsäureanhydrid wurden krystall. Verbb. erhalten. (J. pr Chem. **52**. 243—71. 3/10. [Juli 94.] Kiel. Univ.-Lab.) Hesse.

Th. Curtius, *34. Zusätze und Berichtigungen zu den Abhandlungen Nr. 19, 21, 23—27. — I. Zu Nr. 19: „Synthesen von Benzolhydrazinen mittels Hydrazinhydrat*

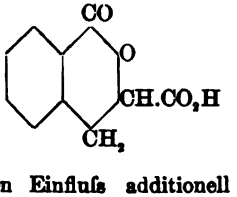
von Th. Curtius und G. M. Dedichen (vgl. **94**. II. 841). Es wurde übersehen, daſs ANGELI (**93**. II. 936) durch Einw. von Cyan auf Hydrazinhydrat eine Verb. $C_2H_6N_6$, erhalten hat, welche zweifellos mit dem Carbohydrazimin identisch ist. — Die sogen. *Hydrazicarbimine* enthalten 2 Atome H weniger und sind mit PINNER's *Isodihydrotetraxinen* identisch. — PURGOTTI's Prioritätsreklamation (**95**. I. 376) ist irrtümlich, da die Abhandlung von CURTIUS und DEDICHEN sechs Tage eher gedruckt war, als PURGOTTI's vorläufige Mitteilung. — *II. Zu Nr. 21: „Über das Benzhydraxid" von G. Struve* (vgl. **94**. II. 845). Das von STRUVE nicht erhaltene Benzoylhydrazon des Acetessigesters wurde durch 2—3-stündiges Erhitzen von Benzhydrazid mit übersch. Acetessigester und wochenlangem Stehen des Einwirkungsprod. erhalten, Rohprod., F. 60°, wurde analysiert, konnte nicht umkrystallisiert werden, da es sich ölig ausschied. Der *Benzoylhydrazinacetessigester* l. sich nicht in SS. oder Alkalien, wird beim Erwärmen damit gespalten.

III. Zu Nr. 25: „Die drei Mononitrobenzhydraxide" von O. Trachmann (vergl. **95**. I. 642). *Darstellung und Verhalten des m-Nitrobenzoylacetessigesters:*

$$CH_3.C(N.NHCO.C_6H_4(NO_2)).CH_2CO_2.C_2H_5$$

Die durch 2—3-stündiges Kochen von m-Nitrobenzhydrazid mit wenig mehr als der berechneten Menge Acetessigester erhaltene schmierige M. erstarrt beim Verrühren, wird mit W. ausgekocht, Rückstand m-Dinitrobenzhydrazin, F. 238°. Aus der Lg. fällt *m-Nitrobenzoylhydrazinessigester*, F. 106°. Aus dem erst ausscheidenden Öle wurden weitere Mengen, im ganzen 45% der Theorie erhalten. Die Verb. wird durch Kochen mit SS. und Alkalien in die Komponenten zerlegt. Die von TRACHMANN (l. c.) angegebene N-Entwickelung bei Neutralisation der alkal. Lg. findet nicht statt, beim Erwärmen entwickelt sich CO_2. — *IV. Zu Nr. 23: „Derivate des Diamids mit geschlossener Atomgruppierung" von Th. Curtius* (**95**. I. 205) *und Nr. 24: „Über das Pyrazolin und einige seiner Derivate"* (**95**. I. 206). Vf. bemerkt, daſs die in diesen Abhandlungen beschriebenen Rkk. nur Übertragungen der von E. FISCHER und dessen Schülern entdeckten Rkk. mit Phenylhydrazin auf das nicht substituierte Hydrazin sind. — V. *Zu Nr. 26: „Über einige Hydraxide ein- und zweibasischer Säuren der Fettreihe" von G. Schöfer und N. Schwan* (**95**. I. 642) *und Nr. 27: „Über substituierte Glykolsäureester und das Glykolhydraxid" von Th. Curtius und N. Schwan* (**95**. I. 1023). Das unvollständig dargelegte Verhalten der Hydrazide gegen salpetrige Säure ist durch Abhandlung VII. (vergl. S. 819) ergänzt worden. (J. pr. Chem. **52**. 272—76. 3/10. Kiel. Univ.-Lab.) HESSE.

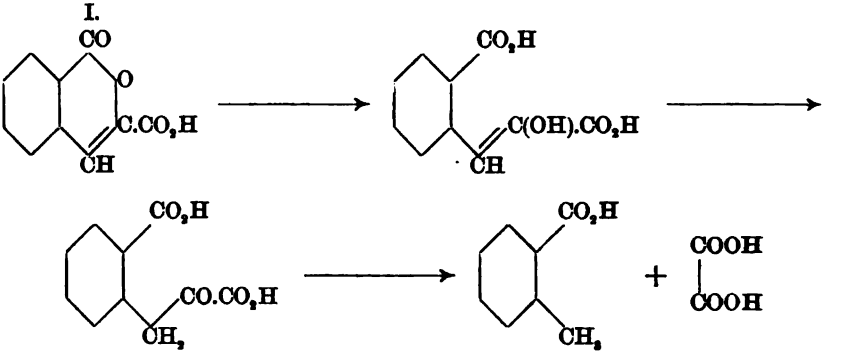
Eugen Bamberger, *Zur Kenntnis der Isocumarincarbonsäure.* Daſs die aus Dihydronaphtol erhaltene S. (s. vorige Abhandlung) das Dihydrür einer Isocumarincarbonsäure ist, wurde dadurch bewiesen, daſs die Isocumarincarbonsäure durch Behandeln mit Natriumamalgam in dieselbe *Dihydroisocumarincarbonsäure:*



(F. 153,5°, weiſse Nädelchen aus sd. Bzl.) übergeht. Die Isocumarincarbonsäure wird durch Ammoniak schon in der Kälte in Isocarbostyrilcarbons. übergeführt, während ihr Dihydroprod. mit wss. NH_3 selbst bei 150 bis 160° die entsprechende Umwandlung nicht erleidet, ein Zeichen, welchen tiefgreifenden Einfluſs additionell zugeführte Wasserstoffatome auf die molekularen Festigkeitsverhältnisse ausüben.

Durch konz. Alkalien (sd., 40%ig. Natronlauge) wird die Isocumarincarbons. (I.)

in o-Tolylsäure, $C_8H_8O_2$ (F. 102,5—103°, verfilzte, seideglänzende Nadeln aus sd. W.) und Oxalsäure zerlegt:



Auch andere α-Ketonsäuren werden durch Alkalien teilweise unter Abspaltung von Oxals. zerlegt, so z. B. die Brenztraubensäure (Carl Seitz), die Phtalonsäure, $C_6H_4(CO_2H)(CO.CO_2H)$, nicht aber die Benzoylameisensäure. (Liebig's Ann. **288**. 134—38. 14/8.) Wachter.

M. Prud'homme, *Einwirkung von Zinkstaub auf p-Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 913—15. — C. **95**. II. 224.) Arendt.

G. Oddo, *Über die Konstitution des Isonitrosoacetons.* (Atti R. Accad. dei Lincei Roma **4**. II. 85—87. Palermo. Chem. Univ.-Inst. — C. **95**. II. 775.) Fromm.

A.-B. Griffiths und **C. Platt**, *Über die Zusammensetzung des Pelageïns.* Die Fette und der Farbstoff aus Pelagia sind in sd. A. und Ä. l., der Verdampfungsrückstand wird mit Sodalsg. behandelt u. dann schnell mit CS_2 ausgeschüttelt. Das *Pellageïn* verbleibt beim Verdampfen desselben als amorpher Rückstand von der Zus. $C_{20}H_{17}NO_7$, l. in A., Ä. und Eg., unl. in W., sll. in CS_2, wird am Licht entfärbt, Lgg. geben im Spektroskop keine charakteristischen Absorptionsstreifen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 451—52. [23/9.*].) Hesse.

Gärungschemie und Bakteriologie.

E. Salkowski, *Bemerkungen über den bei der Autodigestion der Hefe entstehenden Zucker.* M. Cremer hat in einem Vortrage: „Zucker und Zelle" (**95**. II. 56), behauptet, daſs beim Digerieren von Hefe oder Leber nach dem Vorgange Salkowski's beide Glykogene invertiert wurden, und Traubenzucker und vielleicht Isomaltose gebildet würden; wenn Salkowski meine, es finde sich in den Hefeauszügen ein linksdrehender, gärungsfähiger Zucker, so sei er im Irrtum, denn die von Salkowski beobachtete Linksdrehung rühre von einem oder mehreren anderen Körpern her, unter denen Cremer Pepton vermute.

Gegen diesen Vorhalt, der von Cremer nicht durch Mitteilung von Versuchsresultaten begründet wird, wendet sich Vf. Seine untersuchten Lgg. seien frei von Albumosen und Peptonen gewesen.

Vf. hat eine solche vor Jahren dargestellte und aufbewahrte alkoh. Lg. der bei der Autodigestion von Preſshefe erhalten Prodd. von neuem untersucht und wieder gefunden, daſs sie einen Zucker enthielt, welcher die Polarisationsebene nach links drehte, starke Trommer'sche Probe gab und mit Hefe vergärte. Die angestellten Eiweiſs- und Peptonrkk. ergaben die Abwesenheit von Albumosen und Peptonen.

Hingegen enthielt sie Leucin. Solches bei der Autodigestion der Hefe erhaltenes Leucin erwies sich in 1,5%iger Lsg. als optisch inaktiv. Der F. war 265°. Ein bei der Autodigestion von Kaninchenfleisch erhaltenes Leucin mit dem F. 259—260° drehte in 4,5%iger Lsg. nur wenig nach links. Die Drehung entsprach 0,15% an dem auf Traubenzucker graduierten Apparate.

Die noch übrige Lsg. zeigte nach 24-stündiger Digestion mit wirksamer Preßhefe noch starkes Reduktionsvermögen u. Linksdrehung. Bei weiterem Stehenlassen trat Fäulnis ein, und die geklärte Fl. dreht schwach nach rechts.

Vf. hält wegen der zugleich mit der Gärung stattgefundenen Fäulnis seinen Vers. nicht für beweisend, deutet ihn jedoch zu Gunsten der Bildung von linksdrehendem, gärungsfähigem Zucker bei der Autodigestion von Hefe. (Z. Biolog. **32**. 468—72.)

SIEGFRIED.

M. Rietsch und **M. Herselin**, *Über die Gärung mit Saccharomyces apiculatus und über den Einfluſs der Lüftung bei der Gärung mit Saccharomyces ellipticus bei hoher Temperatur.* Durch Gärenlassen eines durch Rosineninfusion erhaltenen Mostes mit oder ohne Zusatz von Saccharose bei möglichst identischen Bedingungen fanden Vff., daſs bei Anwendung von S. apiculatus eine gröſsere Ausbeute an A., berechnet auf dieselbe Menge zerstörten Zuckers, erzielt wurde als bei Verwendung von S. ellipticus. — Vff. stellten ferner Unterss. über den Einfluſs der Lüftung auf die alkoh. Gärung bei verschiedenen Temperaturen an. Die bisher angestellten Verss. führten zu dem Resultat, daſs bei konz. Mosten die Lüftung groſse Vorteile bietet. Jedoch wird die Abkühlung des Mostes unter 30° ausgesprochenere Wirkungen haben, als die Lüftung. Die Verb. der beiden Operationen, Abkühlung und Lüftung, wird besonders bei konz. Mosten die besten Resultate liefern. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 378—80. [26/8.*].)

HESSE.

Emil Christ. Hansen, *Untersuchungen aus der Praxis der Gärungsindustrie. Beiträge zur Lebensgeschichte der Mikroorganismen.* Im vorliegenden Werke beschreibt Vf. zunächst „die Reinzucht planmäſsig ausgewählter Hefen im Dienste der Industrie", wobei er seine Methoden der Reinkultur und die Beiträge seiner Vorgänger kritisch auseinandersetzt. Als Vorteile seines Systems stellt er folgende vier Punkte hin: 1. Man sichert sich ein bestimmtes Resultat, einen rationellen Betrieb, wo früher alles mehr oder minder aufs Geradewohl basiert war. — 2. Man schützt sich gegen Krankheiten im Biere. — 3. Man erhält eine Hefe, die im Handel mit Stellhefe einen gröſseren Preis hat, als die gewöhnliche unreine, und endlich 4. man trägt viel dazu bei, daſs die Industrie sich hebt, was in jedem Fall für den intelligenten Praktiker immer von groſsem Interesse sein muſs.

Da es unmöglich erscheint, den reichen Inhalt der vorliegenden Abhandlung in Form eines Referates mitzuteilen, sei es gestattet, aus derselben nur das Wichtigste anzudeuten.

Vf. beschreibt die fabrikmäſsige Darst. rein gezüchteter Hefen unter genauer an Zeichnungen erläuterter Auseinandersetzung der Konstruktion und Anwendungsweise der Reinzuchtapparate. (System KÜHLE u. HANSEN, HENNINGSEN, ELION, JENSEN, MARX u. a.) — Das II. Kapitel enthält: „Studien über Hefearten". Es werden darin die Merkmale der Saccharomycesarten auseinandergesetzt, die Ober- und Unterhefe behandelt, ferner die Unterss. über die Unterhefearten, welche in der Praxis geprüft worden sind. Hierbei betont Vf., daſs die Ansicht, welche man an den systematischen Namen Sacch. cerevisiae (Unterhefeform) geknüpft hatte, unrichtig ist, denn mit diesem Namen wird nicht eine, sondern werden mehrere, sowohl morphologisch, als physiologisch verschiedene Formen inbegriffen, welche man mit demselben Rechte, wie es jetzt mit zahlreichen anderen gut charakterisierten Mikroorganismen geschehen ist, mit verschiedenen Artnamen bezeichnen kann. Es folgt

das interessante Kapitel über die Variation der Hefearten (Umbildungen vorübergehender Natur und unter den verschiedensten Züchtungsbedingungen dauernde und vererbliche Umbildungen) und die Zusammenstellung des Hauptergebnisses, welches darin besteht, dafs es verschiedene Saccharomycesarten giebt, und zwar nicht nur die sogen. wilden Hefearten, sondern auch gut charakterisierte Ober- und Unterhefearten, die in den Brauereien angewendet werden. Verschiedenen äufseren Einflüssen ausgesetzt, können sie in hohem Grade variieren, wenn sie aber auf längere Zeit hindurch unter den ursprünglichen Verhältnissen kultiviert werden, kehren sie in den meisten Fällen in den früheren Zustand zurück. Durch eine tief eingreifende Behandlung, und zwar zugleich durch lange Fortsetzung derselben kann man jedoch neue Arten oder Varietäten, deren neuerworbene Eigenschaften in den verschiedenen Kulturen erblich sind, bilden. Solange Hefen unter den in Brauereien obwaltenden Verhältnissen gezüchtet wurden, zeigten sie nur kleine Schwankungen. Daraus folgt, dafs wir sie in der Praxis als konstante Arten betrachten und unsere Verff. darauf einrichten können und müssen. Das Schlufskapitel bildet die Unters. des Bieres in den Lagerfässern rücksichtlich seiner Haltbarkeit. (München und Leipzig 1895. 3. Aufl. 19. Abbild. OLDENBOURG's Verlag.) PROSKAUER.

Emil Godlewski, *Zur Kenntnis der Nitrifikation.* Vf. suchte zu ergründen, ob für die Nitrifikationsbakterien nur die CO_2 der Luft Kohlenstoffquelle sei, oder ob sie C auch von Kohlensäuresalzen nehmen können. Vf. bediente sich zu seinen Verss. drei starkwandiger ERLENMEYER'scher Kolben (13 cm hoch, 14 cm Bodendurchmesser), die durch gute Schliffe und Quecksilberverschluſs absolute Dichtigkeit gewährleisteten. Alle drei erhielten 100 ccm Kulturlsg. (Auf 1 l W. 1 g schwefels. Kali u. 2,5015 g schwefelsaures Ammon) und 1 g basisches Magnesiumcarbonat. Zwei geeignet angebrachte Glasröhren gestatteten Probeentnahme von Gas und Kontrolle des Gasvolums in den Flaschen. Alle drei erhielten Nitromonadenimpfung. Kolben I. erhielt reine Luft; II. erhielt 646,5 ccm Luft u. 25,51 ccm CO_2; III. erhielt 677,79 ccm Luft und 40,29 ccm CO_2. In I. trat keine Nitrifikation ein, in II. u. III., wo freie CO_2 vorhanden war, wurde fast sämtliches NH_3 zu salpetriger S. oxydiert. Dafs ein Teil des Ammoniakstickstoffs als freier N entweicht, wird dadurch verursacht, dafs einzelne Nitromonaszellen nicht auf Magnesiateilchen treffen, welche die produzierte salpetrige S. neutralisieren können. Diese bildet mit dem Ammoniakstickstoff der Kulturlsg. freien N. Den nötigen O zur Oxydation des N liefert die Luft und die freie CO_2; in zweiter Linie aber auch die CO_2 des $MgO.MgCO_3$, welche durch die entstandene salpetrige Säure und die frei werdende SO_3 des Ammoniumsulfats entwickelt wird. Hierüber sind weitere Versuche erwünscht. (Apoth.-Ztg. **10**. 603—4. Krakau.) HAKFCKE.

H. C. Prinsen Geerligs, *Eine technisch angewandte Zuckerbildung aus Reis durch Pilze.* Auf Java benutzen die Chinesen und auch die Eingeborenen ein Material zur Zuckerbereitung, welches meist nach abenteuerlichen Vorschriften bereitet wird; im wesentlichen aber aus gestampftem Reismehl mit Zuckerrohr besteht, eine M., welche zu Kugeln geknetet, zwischen Reisstroh gelegt wird, wo die Verzuckerung vor sich geht. Die fertige M., welche von den Javanen „Raggi" genannt wird, enthält nach WENT zwei Hefearten, die er Monilia javanica und Saccharomyces Vordermanni nannte, u. zwei diastatische Pilze, denen er die Namen Chlamydo mucor Oryzae und Rhizopus Oryzae gab. Dieselben Organismen kommen auf dem frischen Reisstroh vor. Der „Raggi" wird auf Java zur Bereitung des „Tsao" oder Tapej" benutzt, einer süfsen, aber schon angegorenen und Essigsäure enthaltenden halbflüssigen M., welche man durch Einw. von Raggi auf Reis, Mais oder Tapioca erhält. Durch vollständige Verzuckerung von gekochtem Klebreis wird eine sehr beliebte Näscherei „Brem" hergestellt. Die Zus. war folgende:

Dextrose	Dextrin	Asche	Wasser	Unbestimmt
69,03	10,63	1,20	18,75	0,39.

Das verzuckernde Vermögen des Chlamydomucor-Fermentes ist demnach ein sehr hohes. — Für die Darst. von Reiswein wird auf Java ausschliefslich Klebreis verwendet (vgl. KELLNER: „Über den japanischen Reiswein, **95**. I. 454). Derselbe wird gequollen, gedämpft und nach der Abkühlung mit Raggi vermischt, worauf die M. in grofsen Töpfen 6 Tage lang der Verzuckerung und Gärung überlassen wird. Die alkoh. Lsg. wird dann abgegossen, der Rückstand abgepreſst u. der so erhaltene Wein entweder ohne weitere Behandlung oder nach dem Färben mit „Ang-Khag" (S. 469) event. gewürzt, heifs getrunken. — Aus Tapej wird auch Essig bereitet. (Schluſs folgt.). (Chem.-Ztg. **19**. 1681—82. 18/9. Kagok-Tegul. Java.) MEYER.

Justyn Karlinsky, *Zur Kenntnis der Bakterien der Thermalquellen.* Aus den Unterss. von GLOBIG (**88**. 224) weifs man, dafs es gewisse Bakterien giebt, die erst bei Wärmegraden über 50° C. zu wachsen vermögen. CERTES u. GARRIGON konnten im Sprudel von Luchon (64° C.) kleine, bewegliche Stäbchen beobachten. Vf. hat aus den *Schwefelthermen zu Ilidze* (Bosnien), von denen die ältere 51° C., die jüngere 58° C. warm ist, zwei Bakterienarten isoliert, die er näher beschreibt. Nach den Unterss. von LUDWIG (Wien) enthält die Therme in 10 000 Teilen:

K_2SO_4	0,344	$Ca_3(PO_4)_2$ . . .	0,013	CO_2-frei	4,946
Na_2SO_4	8,191	$Ca(HCO_3)_2$ . . .	10,666	Li, Mn, NH_3 . .	Spur
$SrSO_4$	0,030	$Mg(HCO_3)$ . . .	4,547	Organische Substanz	0,152
Na-Borat	0,053	$Fe(HCO_3)_2$ . . .	0,077		
NaCl	0,144	Al_2O_3	0,012	Summe der festen Stoffe	24,99
$CaCl_2$	5,100	SiO_2	0,485		
CaS_2O_3	0,019	H_2S	0,039		

D. des Quellwassers 1,0028. — Vf. nennt das Bacterium, welches er aus dem W. isoliert hatte, und das nicht unter 50° C. wächst, *Bacterium Ludwigi*; dasselbe ist sauerstoffbedürftig, ein sogen. Säurebildner und besitzt keine pathogenen Eigenschaften. Auf Kartoffeln bildet es lichtgelbe Beläge. Während die Kulturen unter 50° ihre Lebensfähigkeit fast gänzlich verloren und bei Zimmertemperatur abstarben, vertrugen die Keime im Ilidzewasser den Transport und das Herabsinken der Temperatur auf 20°. — Später gelang es, aus dem gleichen W. noch eine zweite Art Bacillen zu züchten, die schneeweifse Kolonien bilden und wegen ihrer Umhüllung vom Vf. als *Bac. Ilidzensis capsulat.* genannt wurden. Temperaturen zwischen 59 bis 60° sind das Wachstumsoptimum für diese Stäbchen, die unter 50° nicht auskeimen. Ihre Sporen halten 100grädigen Wasserdampf 4 Stunden lang aus. (Hyg. Rundsch. **5**. 685—89. 1/8. [Juli.] Visoko.) PROSKAUER.

Erich Wernicke, *Über die Persistenz der Choleravibrionen im Wasser.* Die Verss. sollten die Frage lösen, ob der Choleravibrio unter Versuchsbedingungen, die den natürlichen möglichst angepafst waren, nicht doch im W. vielleicht Schlupfwinkel fände, wo er sich längere Zeit erhalten kann. Der Boden eines Aquariums wurde deshalb mit Pflanzenerde bedeckt und mit verschiedenen Wasserpflanzen besetzt, aufserdem wurden in das Wasser Fische, Schnecken und andere Tiere eingesetzt. Nunmehr wurde der Inhalt mit Cholerakeimen u. auch Stuhl infiziert. Das Resultat war, dafs sich die Cholerabacillen fast 3 Monate lang in diesem Bassin selbst in Konkurrenz mit zahlreichen anderen Bakterien bei Ggw. von Pflanzen u. Tieren erhielten. Der Schlamm des Bodens scheint die günstigste Stätte für ihre Konservierung zu sein. Vielleicht wären die Cholerakeime noch länger als drei Monate dort nachweisbar gewesen, wenn nicht das diffuse und direkte Tageslicht das Bassin durchleuchtet hätte.

Vf. hält es deshalb für möglich, dafs in tieferen Stellen eines Flusses im Schlamm die Choleravibrionen sich noch länger als 3 Monate halten können. (Hyg. Rundsch. 5. 736—41. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Ed. v. Freudenreich, *Über den Nachweis des Bacillus coli communis im Wasser und dessen Bedeutung.* Eine der Hauptschwierigkeiten bei der Unters. eines W. auf die Ggw. von Typhusbacillen bietet das konstante Vorhandensein von Colibakterien, da die ersteren wohl fast immer mit Dejekten, also mit grofsen Mengen von Colibakterien in das W. gelangen, und letztere bei Anwendung der zur Isolierung von Typhuskeimen angegebenen Verff. stets besser gedeihen als diese. Sie überwuchern regelmäfsig die Typhusbacillen. Man hat daher aus dem Vorkommen von Bact. coli commune stets auf die Verunreinigung des fraglichen W. mit Dejektionen geschlossen und auf den Nachweis von Typhusbacillen, wegen Mangel an einer dazu geeigneten Methode, verzichtet.

Gegen letztere Folgerung haben sich in neuerer Zeit viele Stimmen hören lassen. KRUSE (**94**. II. 50) betont, dafs sich Colibakterien nicht nur in den Fäces, sondern in der Luft, im Boden, also fast überall vorfinden, MIQUEL wies sie fast in jedem Trinkwasser nach, wenn er hinreichende Mengen W. zur Unters. verwendete. Vf. selbst fand sie häufig im Quellwasser, sobald er nach dem Verfahren von VINCENT 100 ccm W. zur Unters. gelangen liefs (W. 90 ccm, Peptonlsg. 10 ccm, 1 ccm einer 7%ig. Carbolsäurelsg. werden bei 42° C. gehalten). Auf der anderen Seite wird man dem Vorkommen von Bact. coli im W. eine Bedeutung beimessen müssen, sobald sich dieselben in einem W. von schlechter chemischer Beschaffenheit sehr reichlich vorfinden. Sein Fehlen gehört jedenfalls zu den Eigenschaften eines sehr guten Trinkwassers, während seine spärliche Anwesenheit noch nicht absolut gegen die Brauchbarkeit des W. spricht, wenn letzteres dabei den sonstigen chemischen und bakteriologischen Anforderungen nachkommt. In letzter Beziehung wird auf die Lokalverhältnisse, auf die Bakterienzahl überhaupt, wobei freilich nicht zu absolute Grenzen aufgestellt werden dürfen — man denke z. B. an die Unterschiede in der Bakterienzahl bei Kessel- u. Rohrbrunnen —, sowie auf die von SCHARDINGER (**95**. I. 104) hervorgehobenen Momente (rasche Bildung eines fäkulenten Geruches in der geimpften Peptonlsg., Bildung von H_2S oder Indol) vom Vf. aufmerksam gemacht.

Vf. empfiehlt zum schnellen Nachweis von Colibakterien eine Bouillon mit 5% Milchzucker, die man mit wechselnden Mengen des zu untersuchenden W. (1, 10, 20 Tropfen u. s. f.) impft und bei 35° C. hält. Sind Colibakterien vorhanden, so tritt nach 12—24 Stunden intensive Gärung ein, die besonders beim Schütteln der Kolben bemerkbar wird, während die sonstigen Wasserbakterien und auch Fäulniserreger, wie Proteus vulgaris, Milchzucker nicht vergären. Aus der gärenden Fl. lassen sich dann die Colibakterien durch das Plattenverf. isolieren, bezw. ihrer Zahl nach feststellen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **18**. [Abtlg. I.] 102—5. Bakteriol. Lab. Molk.-Schule. Rütti-Bern.) PROSKAUER.

Ws. Lubinski, *Zur Kultivierungsmethode, Biologie und Morphologie der Tuberkelbacillen.* Vf. kultivierte die Tuberkelbacillen auf 4% Glycerin enthaltender Kartoffelbrühe (SANDERS, **93**. I. 658), auf 4% glycerinhaltigem Kartoffelagar, auf ebensoviel Glycerin enthaltender Kartoffel-Fleischpeptonbouillon und Kartoffel-Fleischpeptonagar. Das Wachstum auf diesen Medien war ein ausgezeichnetes, was auch für die Hühnertuberkulose gilt. Die genannten Bacillen gedeihen nicht nur, wenn man die Fll. neutralisiert oder alkalisiert, sondern (ausgenommen die Bacillen der Hühnertuberkulose) auch, wenn sie schwach sauer reagieren. Die Virulenz der Kulturen in den sauren Fll. ist viel schwächer, als in den alkal. Nährböden; auf sauren Nährfll. ist ihre Form die von langen Fäden, während letztere sich auf alk. Nährböden wieder

in die gewöhnlichen Stäbchen umwandeln. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **18**. [Abtlg. I.] 125—28. Kiew.) PROSKAUER.

Rowland, *Käse und Butter als mögliche Verbreiter von Typhus und Cholera.* HANKIN fand in einem indischen Milchprod. „Dahi" lebende und virulente Typhusbacillen. Vf. untersuchte daraufhin verschiedene Sorten der gewöhnlichen käuflichen Butter- und Käsesorten, indem er aus der Mitte der Stücke kleine Würfel entnahm und unter den üblichen Kautelen mit Reinkulturen von Cholera- und Typhusbacillen impfte, die vorher in Milch gezüchtet waren. Es fanden sich nach wenigen Tagen weder vermehrungsfähige, noch überhaupt lebende Bacillen vor. Ein Teil der nicht infizierten Kontrollproben soll sich neun Monate lang in sterilen Doppelschälchen unverändert gehalten haben. (Brit. med. J. **1895**. Nr. 1799; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **18**. [Abtlg. I.] 204.) PROSKAUER.

Hugo Eckenroth und **R. Heimann**, *Über Hefe- und Schimmelpilze an den Trauben.* Durch einige Beobachtungen während ihrer gärungsphysiologischen Unterss. sind Vff. zu der Überzeugung gelangt, dafs die Schimmelpilze eine eigentümliche Metamorphose an den Trauben durchzumachen haben. Die Entstehung und Entw. der Hefen steht in innigem Zusammenhange mit den Schimmelpilzen (JUHLER, **95**. I. 696, JÖRGENSEN, **95**. I. 1006 u. II. 539), der jedenfalls an den Trauben selbst zu suchen ist. Die ersten Beobachtungen darüber sind in den Weinbergen selbst gemacht und betreffen das Penicillium. Eine Probe Trauben (von Schlofs Kupperwolf, Gemark. Edenkoben) liefs bei der mikroskopischen Unters. einen Überzug hefeähnlicher Zellen erkennen, die, auf Mostgelatineplatten verimpft, keine Hefekolonien, sondern rosa gefärbte Kolonien gaben, aus torulaähnlichen Zellen bestehend. Diese letzteren wurden in sterilisierten Most ausgesäet, und hier entwickelte sich keine Torulavegetation, sondern ein ganz merkwürdiges Mycelium, das eine verzweigte dematiumähnliche Vegetation bildete. Es wurden davon feuchte Kammern gemacht und die Kolben der Ruhe einige Wochen hindurch überlassen. Das Mycelium verbreitete sich dabei aufserordentlich stark, u. die Fl. wurde schleimig. Bei der mikroskopischen Unters. zeigten sich jetzt die Kolben voll sprossender Zellen, das Mycelium hatte sich insofern verändert, als an zahlreichen Orten riesige Anschwellungen erschienen waren. Wird dagegen ein myceliumhaltiger Kolben geschüttelt, so dafs Luftblasen etwas Mycelium an die Oberfläche führen, so findet hier nach kurzer Zeit eine Konidienabschnürung statt, was auch geschieht, wenn sich das Mycel so an der Oberfläche ausbreitet, dafs es reichlich mit der Luft in Berührung ist.

Es gelang ferner, die ersten hefeähnlichen Zellen in Most, Rosinendekokt und Bierwürze bei 25° C. wieder in die torulaähnlichen Ausgangszellen zurückzuverwandeln. Im Rosinendekokt fand sich aufser diesen auch eine beginnende Schimmelvegetation. Der Würzekolben zeigte nur eine Vermehrung der Hefezellen neben wenig Torulazellen. Von dieser letzten Aussaat wurde eine gewöhnliche Plattenkultur und eine grofse feuchte Kammer zur Reinkultur gemacht. Nach Verlauf von vier Tagen hatten sich sechs rote und acht weifse Kolonien gebildet, von denen erstere Torula-, letztere Hefezellen vorstellten. Die Hefezellen brachten immer eine deutliche Gärung hervor, erteilten aber der Würze einen unangenehmen Geruch und Geschmack. Sporenbildung konnte an ihnen nicht beobachtet werden. Die rote Vegetation vermehrte sich in Würze reichlich, ohne Gärung zu erzeugen.

Es ist notwendig, die ganze Entwicklung dieser Pilze an den Trauben selbst zu verfolgen, da es sich gezeigt hat, dafs durch viele Umpflanzungen derselben die Neigung vorhanden ist, in gewöhnliche Schimmelvegetationen zurückzugehen, und das Vermögen, Hefe- und Torulazellen zu bilden, nach und nach verschwindet. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **1**. [Abtlg. II.] 529—36. Chem. und gärungsphysiolog. Lab. Ludwigshafen a. Rh.) PROSKAUER.

Jakob Eriksson, *Über die Förderung der Pilzsporenkeimung durch Kälte.* Die Verss. wurden mit Uredo glumarum und Aecidium Berberidis angestellt. Sporen, davon, die entweder gar nicht oder nur spärlich im W. von Zimmertemperatur (15 bis 25° C.) keimen, thaten dies, wenn das Keimwasser 1 oder 2 Stunden lang bis in die Nähe des 0-Punktes oder unter 0 abgekühlt wurde. Hierbei ist nicht nur bei den einzelnen Spezies die Stärke der Abkühlung, sondern auch ihre Dauer von Bedeutung; zugleich geht aber aus der aufgeführten tabellarischen Übersicht der Resultate hervor, daſs die Abkühlung nicht immer dieselbe erweckende Einw. hatte, ja daſs die Keimfähigkeit bisweilen von der niedrigen Temperatur völlig unberührt zu sein scheint. Die Verss. lassen ferner den Schluſs zu, daſs eine Abkühlung von derjenigen Abkühlung (—12°), wie sie Vf. anwandte, im stande sei, die Keimfähigkeit nur dann ins Leben zu rufen, wenn die Sporen durch eine vorhergehende Regenperiode für die Einw. der Kälte empfindlich gemacht sind, ganz so wie die Samen gewisser höherer Pflanzen. (Centr.-Bl. f. Bakterien- und Parasitenk. 1. [Abtlg. II.] 557—65. Stockholm.) PROSKAUER.

C. Wehmer, *Sakébrauerei und Pilzverzuckerung. Eine geschichtlich-kritische Studie.* Der japanische Kojipilz hat durch die neueren Verss. seiner Einführung in das nordamerikanische Brennereiwesen ein allgemeines Interesse erregt. Bereits seit dem Ende der 70er Jahre liegt eine stattliche Reihe von Mitteilungen vor, die sich sowohl mit den morphologischen und physiologischen Merkmalen desselben, wie auch mit seiner näheren Beziehung zum eigentlichen Gärungsprozesse mehr oder weniger ausführlich beschäftigen. Bezüglich des letzteren Punktes herrscht noch bis zur Zeit keine vollständige Klarheit, weshalb Vf. einen kurzen Rückblick auf das Verf. der Sakébereitung selbst, wie auch auf die gesamte einschlägige Litteratur derselben wirft. (Centr.-Bl. f. Bakter.- und Parasitenk. 1. [Abtlg. II.] 565—81.) PROSKAUER.

K. Thumm, *Beiträge zur Kenntnis der fluoreszierenden Bakterien.* Die Untersuchungen erstrecken sich auf die Bedingungen der Farbstoffbildung, und vornehmlich auf die Fragen, ob die produzierten Farbstoffe überall die gleichen seien, ob ihre Produktion von der Entwicklung des Organismus oder der Art des Nährbodens abhänge. Zur Unters. gelangten Bac. fluoresc. tenuis, putidus, albus, erythrosporus, viridans, pyocyaneus in fünf Formen, Bakt. syncyaneum in zwei Varietäten, von denen die β-Variation nur noch das stahlblaue Pigment zu bilden im stande war. Sämtliche fluoreszierenden Bakterien zeigen in alk. Gelatine zuerst eine himmelblaue, später eine moosgrüne Fluoreszenz und zugleich mit der letzteren eine Gelbfärbung des Substrates. Alte Kulturen besitzen ein orangerotes Aussehen und dunkelgrüne Fluoreszenz (excl. Bac. fluoresc. put.). Alle diese Färbungen sind auf einen gelben Farbstoff zurückzuführen, dessen konz. wss. Lsg. orangegelb, und dessen verdünnte gelb ist; beide Fll. fluoreszieren blau, unter Alkalizusatz dunkel- bis moosgrün. Alle Arten produzieren den gleichen Farbstoff und sind Alkalibilder. Vf. bezeichnet die Verss. der Autoren, die einzelnen Färbungen auf Oxydationserscheinungen zurückzuführen, für verfehlt.

Bac. pyocyaneus bildet in Nährlsgg. nur einen Farbstoff, nicht mehrere; auf Kartoffeln und s. Gelatine wird derselbe Farbstoff erzeugt. NH_3 bewirkt auch hier Fluoreszenz. Säurebildende Bakterien in derselben Kultur verhindern die Fluoreszenz, welche Alkalizusatz wieder hervorruft. Alle fluoreszierenden Bakterien oxydieren Traubenzucker zu S., die von später gebildetem NH_3 neutralisiert wird. In Hydrochinongelatine bilden alle eine braunrote Färbung, hervorgerufen durch Einw. von NH_3 auf Hydrochinon; ein solcher Nährboden kann unter Umständen als Reagens NH_3 dienen. Überhaupt ist das Verhalten der einzelnen Arten in Nährlsgg. für Gehalte an verschiedenen organ. Körpern so charakteristisch, daſs mit einem solche Nährlsgg. als vorzügliche diagnostische Mittel dienen können. Je nach der gebotenen C- oder

N-Qelle ist der gleiche Organismus bald ein guter, bald ein schlechter Alkalibildner, nur an den Stellen, wo der Mikroorganismus mit Sauerstoff in Berührung kommt, erfolgen Lebensäufserungen (Farbstoff-, NH_3-Bildung). Zur Farbstoffbildung ist $CaCl_2$ unwesentlich, $MgSO_4$ und Kaliumphosphat wichtig (P_2O_5 ist nicht durchaus dazu nötig). Für das Wachstum kann Ca durch Mg ersetzt werden, für die Farbstoffproduktion nicht. Die Blaufärbung einer Kulturfl. von Bac. pyocyaneus beim Fehlen von Phosphors. ist nie durch Pyocyanin verursacht, sondern auf Lichtbrechung zurückzuführen.

Bact. syncyaneum bildet zwei Farbstoffe, einen fluoreszierenden und einen stahlblauen; der erstere stimmt mit demjenigen der anderen Arten überein, der letztere läfst je nach der Art des Nährsubstrates Nüancen zwischen Stahlblau und Braunschwarz erkennen. Der β-Varietät des Bact. syncyaneum ist durch Kultivieren in milchsaurem Ammonium u. Überimpfen auf Nährgelatine die Fluoreszenz wieder anzuzüchten. (Arb. a. d. hakter. Inst. d. techn. Hochsch. Karlsruhe 1895. I. Heft 2. 291; Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. 1. [Abtlg. II.] 586—88.) PROSKAUER.

J. Kosai und **K. Yabe**, *Über die bei der Sakébereitung beteiligten Pilze.* Vorl. Mitteilung. Bis jetzt wird angenommen, dafs nur der Aspergillus Orizae bei der Sakébereitung die Hauptrolle spiele, da er nicht nur die Diastase zur Stärkeverzuckerung, sondern auch die Konidien liefere, welche die alkohol. Gärung herbeiführen. Nach Vff. handelt es sich hier aber um zwei ganz verschiedene Organismen, nämlich den Aspergillus Orizae und eine Hefeart. Infiziert man eine PASTEUR'sche Nährlsg. mit der Aspergilluskultur, so resultieren nur immer wieder Mycel u. Sporen, niemals aber Sprofsform. Wird andererseits von den Hefekolonien in zuckerhaltige oder -freie Nährlsgg. geimpft, so entsteht nie eine Spur von Mycel. Der Aspergillus ist bekannt, über die Sakéhefe werden Vff. noch Mitteilungen machen. Die Hefe bildet auf Reisnährboden oder auf dem feuchten Gipsblock 1—3 Askosporen, von denen sich auch viele im Koji gemischt mit den Aspergillussporen vorfinden. Die Hefe entstammt also beim Sakébrauen nicht der Luftinfektion u. gleicht am meisten von den Hefearten dem Saccharom. cerevisiae. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 1. [Abtlg. II.] 619—20. Tokio.) PROSKAUER.

Hermann Kämmerer, *Über die Konservierungsmittel des frischen Fleisches.* Zur Konservierung des Hackefleisches werden vielfach $NaHSO_3$-haltige Mittel verwendet, zu denen auch der „Treuenit" gehört. Der Nachweis gelingt leicht, wenn man eine Probe Fleisch auf einen Streifen Kaliumjodatpapier bringt, den man nach vorheriger Befeuchtung auf eine reine Glasplatte legt. Man benetzt das Fleisch mit einer passenden Menge reiner, von Stickstoffsauerstoffverbb. freier H_2SO_4, worauf bei Ggw. von $NaHSO_3$ sogleich intensive Bläuung durch Jodstärke eintritt, während bei reinem Fleisch entweder keine Bläuung oder nur eine solche sehr schwach erst nach kurzer Zeit erhalten wird. Gesalzenes oder mit KNO_3 gebeiztes Fleisch lassen sich nach obigem, an Ort und Stelle leicht ausführbaren Verf. nicht untersuchen. Viele Proben lassen beim Übergiefsen mit 1 : 8 verd. H_2SO_4 sogleich den Geruch nach SO_2 erkennen. Von 69 Hackefleischsorten erwiesen sich 49 als frei von $NaHSO_3$, die übrigen 20 Proben Rind- und Schweinefleisch enthielten Spuren bis 0,18% SO_2. Von 18 Proben, welche bestimmbare Mengen von SO_2 aufwiesen, betrug der %-Gehalt:

	an $NaHSO_3$	an SO_2
Maximum	0,3497	0,1776
Minimum	0,0070	0,0035
Mittel	0,1016	0,0512.

Beim Hacken des Fleiches werden die Sulfite nicht vollständig zers.; denn Fricandeau mit 0,05% und 0,25% $NaHSO_3$ enthielten nach dem Braten noch 0,038%

und 0,082% $NaHSO_3$. Zusatz von 1% Konservesalz mit 25% $NHSO_3$ verrät sich durch den Geschmack nicht.

Fleischkonservesalze welche die Bezeichnung Meat-Preserve trugen, zeigten sämtlich beträchtliche Mengen $NaHSO_3$, nämlich 6—50%, und $NaHSO_4$, 10—60%. Ein weiteres Mittel enthielt aufserdem noch Borax. Alle übrigen waren Gemische aus NaCl und KNO_3 oder aus NaCl, $Na_4B_2O_7$ und KNO_3 oder aus NaCl, H_3BO_3 und KNO_3. Vf. hält nicht nur die sulfithaltigen, sondern auch die borhaltigen Konservesalze, deren Unschädlichkeit noch nicht erwiesen sei, für unzulässig. C. Bischoff in Berlin hatte mehreren Fabrikanten von Konservesalzen die Unschädlichkeit der Salze attestiert, worauf sich die konserviertes Hackefleisch feilbietenden Metzger in mehreren Fällen beriefen. (Forsch.-Ber. über Lebensm. und ihre Bez. zur Hyg. etc. **2**. 257—60. Nürnberg. Städt. Unters.-Amt.) Hefelmann.

A. Hasterlik, *Über die Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Untersuchung von Fleisch, Fleischwaren und Fleischpräparaten.* Eber giebt in einer kleinen Schrift eine praktische Übersicht über die Arten und Einzelphasen des Verdorbenseins von Fleischwaren an und zugleich einen einfachen Gang zur Unters. verdorbener animaler Nahrungsmittel (vergl. die Ammoniakprobe mit alkoh. HCl). Er definiert den Begriff der Fäulnis geradezu als ammoniakalische Gärung der Eiweifskörper. Beim Verderben der letzteren tritt nach F. Niemann und Stagnitta Balistreri neben H_2S auch Methylmerkaptan auf. Bereits beim Sd. animaler Nahrungsmittel tritt Abspaltung von CO_2, Merkaptan u. H_2S ein. — Dafs beim Pökeln des Fleisches eine starke Nährwertsverminderung auftritt, ist neuerdings wieder durch Polenske bewiesen worden, eine weitere Verschlechterung erfährt Pökelfleisch aber durch die küchenmäfsige Behandlung des Kochens oder Dünstens. Gedachter Verlust beträgt bei frischem Fleische weniger, als bei Pökelfleisch. Die Anforderungen an brauchbare Fleischkonserven haben Plagge und Trepp formuliert. Alle Forderungen an Nährwert, Unschädlichkeit, Haltbarkeit und Billigkeit erfüllt kein einziges Konservierungsverfahren (Wasserentzug, Abkühlung, Luftabschlufs, Antiseptica, Kochung); die neueren Sorten von Büchsenkonserven kommen jedoch den Anforderungen sehr nahe. In Corned beef konnte Vf. mit Hilfe der Jodzahl des Fettes nie Pferdefleisch nachweisen.

Zum Nachweise des letzteren dienen nur die auf den Glykogennachweis gegründeten Verff. von Niebel, sowie von Edelmann und Bräutigam. — Betreffs der Fleischextrakte verweist Vf. auf die Arbeiten von Stutzer, Neumeister u. Goldmann, worin sehr voneinander abweichende Ansichten über den Nährwert der Albumosen und Peptonpräparate niedergelegt sind. — Die Einführung gefrorenen Fleisches auf den deutschen und österreichischen Markt ist wieder aufgegeben worden, da das Publikum trotz des niederen Preises das aufgetaute Fleisch wegen seiner geringeren Qualität verschmähte. Nach Malzean sind im geforenen Fleisch die Blutkörperchen deformiert und völlig entfärbt, während das Serum eine dunkle Farbe besitzt. Zum Schlusse streift Vf. die Fleischkonservierungssalze unter Hinweis auf die Arbeiten von Polenske, sowie von Venzke u. Schorer. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **2**. 260—66.) Hefelmann.

Patente.

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von β_1-Naphtylamin-β_2-α_2-β_4-trisulfosäure, -β_2-β_3-β_4-trisulfosäure und -α_1-β_2-β_3-β_4-tetrasulfosäure aus β_1-Naphtylamin-α_1-β_2-β_4-trisulfosäure.* Die β_1-Naphtylamin-α_1-β_2-β_4-trisulfos.,

die aus der β_1-Naphtylamin-β_2-β_4-disulfos. δ durch mehrstündiges Erhitzen mit 3 bis 4 Tln. rauchender Schwefels. von 40% Anhydridgehalt auf 80—90° erhalten werden kann, nimmt beim weiteren Behandeln mit rauchender Schwefelsäure zunächst keine Sulfogruppen mehr auf, sondern lagert sich in zwei isomere β-Naphtylamintrisulfoss. um, welchen die Konstitution α_1-β_2-α_3-β_4 und β_1-β_2-β_3-β_4 zukommt. Die Trennung dieser beiden Isomeren gelingt unter Benutzung der verschiedenen Löslichkeit ihrer Natrium- oder Bariumsalze. Die β_1-Naphtylamin-β_2-β_3-β_4-trisulfos. geht in der Sulfierungsmasse teilweise in die β_1-Naphtylamin-α_1-β_2-β_3-β_4-tetrasulfosäure über. Die isomere β_1-Naphtylamin-β_2-α_3-β_4-trisulfos. wird in der Sulfierungsmasse durch die rauchende Schwefels. nicht weiter verändert. Die Ausbeute an Tetrasulfos. steigt, bezw. sinkt mit dem Anhydridgehalt der Schwefels. Am leichtesten und glattesten erhält man β-Naphtylamintetrasulfos., wenn man zuerst die β_1-Naphtylamin-β_2-β_3-β_4-trisulfos. von ihrer Isomeren trennt und dann für sich mit rauch. Schwefels. behandelt. Sonach entstehen aus der β_1-Naphtylamin-α_1-β_2-β_4-trisulfos. durch Behandeln mit sulfierenden Agenzien drei Prodd., und zwar zwei isomere β-Naphtylamintrisulfoss. u. eine β-Naphtylamintetrasulfos. Man kann hierbei natürlich auch direkt von der β-Naphtylamin-δ-disulfos. ausgehen, die ja beim Sulfieren zunächst in die β_1-Naphtylamin-α_1-β_2-β_4-trisulfos. übergeht. Die neuen SS. sollen zur Darst. von Farbstoffen Verwendung finden. (Patentbl. **16**. 661. DRP. 81 762. 31/8. 93.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von alkylierten m-Amidophenolen.* Die in den Patentschriften Nr. 70 788 und 74 111 erwähnten Amidophenolsulfoss. III u. IV gehen beim Erhitzen mit alkylschwefelsauren Salzen auf 170—200° in alk. oder neutraler Lsg. unter gleichzeitiger Abspaltung der Sulfogruppe glatt in monoalkylierte m-Amidophenole über. Geht man von den monoalkylierten m-Amidophenolsulfoss. aus, so erhält man dialkylierte m-Amidophenole. (Patentbl. **16**. 723. DRP. 82 765. 31/10. 94.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Salicylsäurelaktylamidophenylester.* In gleicher Weise, wie bei dem Verf. des Hauptpatentes und dessen beiden Zusätze der Acetylrest, wird der Laktylrest durch Behandeln des Amidosalols mit Milchs., Milchsäureanhydrid, Milchsäureester oder durch Behandlung eines Salzes des Amidosalols mit Laktamid in das Amidosalol eingeführt. Der Salicylsäurelaktylamidophenylester bildet, aus Sprit umkrystallisiert, weifse Blättchen, die bei 268° schm.; er besitzt, wie die entsprechende Acetylverb., keine toxische Eigenschaften, ist dagegen leichter l. in W., als diese. (Patentbl. **16**. 723. DRP. 82 653. 20/11. 94. — III. Zus.-Pat. zu 62 533. 11/4. 91.; vgl. C. **92**. II. 855 u. II. Zus.-Pat. zu 70 714; vgl. C. **93**. II. 855.)

A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. M., Hessen, *Darstellung von Nitrosomethyl-, bezw. -äthyl-m-amidokresol.* Die Herstellung der Nitrosoderivate der Monoalkylamidokresole gelingt am besten, wenn man gemäfs dem Verfahren des Hauptpatentes die Säuresalze der Monoalkylamidokresole mit Nitrit in wss. Lsg. neutral umsetzt. Auf diese Weise entstehen sehr glatt die freien Mononitrosoderivate, ohne dafs daneben Nitrosamine auftreten, wie dies beim Nitrosieren nach dem gewöhnlichen Verf. in saurer Lsg. der Fall ist. Der F. des Nitrosomonomethylamidokresols liegt bei 190°, der des Äthylderivates bei 150°. Beide Prodd. l. sich sowohl in SS., wie in Alkalien unter Bildung von Salzen auf. Sie sind in ähnlicher Weise wie die dialkylierten Produkte des Hauptpatentes Nr. 78 924 gewerblich verwertbar. (Patentbl. **16**. 676. DRP. 82 627. 28/11. 93. — I. Zus.-Pat. zu 78 924. 12/1. 92.; vgl. C. **95**. I. 719.)

A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. M., Hessen, *Darstellung von Nitrosoamidokresol, bezw. Nitrosoamidophenol.* Ebenso wie man aus Dimethyl-m-amido-p-kresol nach den Angaben des Hauptpatentes durch Einw. von Alkylnitriten in alk. Lsg. das Mononitrosoderivat erhält, liefert auch unsubstituiertes m-Amidokresol bei analoger Behandlung ein Mononitrosoderivat; ferner läfst sich das Verf. auch auf das isomere m-Amidokresol, $CH_3 : OH : NH_2 = 1 : 2 : 4$, u. auf das homologe m-Amidophenol ausdehnen. (Patentbl. **16**. 676. DRP. 82 635. 20/4. 94. — II. Zus.-Pat. zu 78 924. 12/1. 92.; vgl. C. **95**. I. 719 u. I. Zus.-Pat. zu 82 627 vorst.)

W. Majert, Falkenberg b. Grünau, Mark, *Darstellung von Vanillin.* Die bisher bekannt gewordenen Verfahren zur Darst. von Vanillin aus Isoeugenol, dessen freie Hydroxylgruppe an ein leicht wieder abspaltbares Säure- oder Alkoholradikal gebunden ist, haben den Nachteil, dafs diese Isoeugenolderivate in den wss. Oxydationslsgg. unl. sind und daher bei der Oxydation nur unvollständig angegriffen werden. Vorliegendes Verf. geht von Eugenol-, bezw. Isoeugenoläthern aus, die in dem betreffenden Alkoholradikal eine Carboxylgruppe enthalten und daher die Fähigkeit erhalten haben, sich in Form ihrer Alkalisalze leicht in W. zu l. oder aber in saurer Lsg. fein verteilt zu sein, bei der Oxydation nicht zu schmieren und infolge dessen besser bei letzterer angegriffen zu werden. Das Verf. besteht darin, dafs man:

a. auf Eugenolsalze die Nitrile, Amide oder Ester der Phenylhalogenessigsäuren oder ω-Halogentoluylss. einwirken läfst u. die erhaltenen Prodd. mit Alkali verseift und in die Isoverbb. umlagert, oder:

b. auf Eugenolsalze phenylhalogenessigsaure Salze oder ω-halogentoluylsaure Salze einwirken läfst und die erhaltenen Prodd. in die Isoverbb. umlagert, oder:

c. auf Isoeugenolsalze die Nitrile, Amide oder Äther der Phenylhalogenessigss. oder ω-Halogentoluylsäuren einwirken läfst und die erhaltenen Produkte mit Alkali verseift, oder:

d. auf Isoeugenolsalze phenylhalogenessigsaure Salze oder ω-halogentoluylsaure Salze einwirken läfst.

Die so erhaltene Isoeugenolmandeläthersäure (F. 91—92°), bezw. Isoeugenol-ω-toluyläthersäure (die Isoeugenol-ω-para-toluyläthersäure schm. bei 185°) werden entweder in alk. Lsg. mit Kaliumpermanganat oder in saurer Lsg. mit Kaliumdichromat zu Vanillinmandeläthersäure (F. 81—82°), bezw. Vanillin-ω-toluyläthersäure (die Vanillin-ω-para-toluyläthersäure schmilzt bei 195) oxydiert und aus diesen vermittels einer Mineralsäure Vanillin abgespalten. (Patentbl. **16**. 695. DRP. 82 924. 27/1. 94.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Darstellung von Vanillin und seinen Homologen.* Verbb. vom Typus des p-Benzolsulfoprotokatechualdehyds, bezw. deren Salze werden mit Natriumalkylaten behandelt. Hierbei tritt in dem Momente des Labilwerdens der Benzolsulfogruppe die Alkylgruppe nicht an die p-Stellung, sondern an die m-Stellung:

$$C_6H_3\begin{cases}OSO_2C_6H_5\ (1)\\OH\ (2)\\CHO\ (4)\end{cases} + 2\,NaO\,Alk. = C_6H_3\begin{cases}ONa\ (1)\\O\,Alk.\ (2)\\CHO\ (4)\end{cases} + NaOSO_2.C_6H_5 + Alk.OH.$$

(Patentbl. **16**. 694. DRP. 82 747. 22/6. 94.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Darstellung von Vanillin.* Unter teilweiser Benutzung des durch Patent Nr. 65 937 geschützten Verf. wird ein Monometallsalz des Protokatechualdehyds mittels Benzylchlorids benzyliert, der entstandene p-Benzyläther (OC_7H_7 : CHO = 1 : 4; F. 122°) methyliert und der auf solche Weise erhaltene Vanillinbenzyläther durch Erhitzen mit Salzs. in Vanillin und Benzylchlorid gespalten:

$$C_6H_3\begin{cases}ONa\\OH\\CHO\end{cases} + C_6H_5CH_2Cl = C_6H_3\begin{cases}OCH_2C_6H_5\\OH\\CHO\end{cases} + NaCl,$$

$$C_6H_3\begin{cases}OCH_2C_6H_5\\ONa\\CHO\end{cases} + CH_3J = C_6H_3\begin{cases}OCH_2C_6H_5\\OCH_3\\CHO\end{cases} + NaJ,$$

$$C_6H_3\begin{cases}OCH_2C_6H_5\\OCH_3\\CHO\end{cases} + HCl = C_6H_3\begin{cases}OH\\OCH_3\\CHO\end{cases} + C_6H_5CH_2Cl.$$

(Patentbl. **16**. 694. DRP. 82 816. 8/10. 93.)

Schluſs der Redaktion: den 15. Okt. 1895.

Chemisches Central-Blatt.

1895 Band II. Nr. 19. 6. November.

Allgemeine und physikalische Chemie.

G. Schmitz-Dumont, *Theorie des galvanischen Elementes in Verbindung mit der Theorie der elektrischen Welle.* Diese im Auszug nicht wiedergebbare Abhandlung führt aus, wie durch die chemische Rk. im galvanischen Element eine strömende Ätherbewegung hervorgerufen wird, welche sich als Kugelwelle durch den Leiter von Pol zu Pol bewegt. (Elektrochem. Ztschr. **2**. 154—62.) SCHMITZ-DUMONT.

H. Hammerl, *Über die Füllung des Chromsäureelementes bei Verwendung von roher Chromsäure.* Durch eine Reihe von Verss. wurde für das Maximum elektrischer Energie bei dem Minimum an Zinkverbrauch folgende Mischung als die günstigste ermittelt: 1200 g W., 300 g H_2SO_4, 65 g CrO_3. (Elektrotechn. Ztschr. **1895**. 469; Elektrochem. Ztschr. **2**. 164.) SCHMITZ-DUMONT.

P. Schoop, *Zur Bildung von Überschwefelsäure im Bleisammler.* Vf. lehnt die von ELBS (S. 477) gegen die Theorie von DARRIEUS bezüglich Auftreten u. Wirkung der Überschwefels. in Akkumulatoren gemachten Einwände ab, weil die mit Platinelektroden in den Versuchen von ELBS erhaltenen Resultate nicht auf die Vorgänge zwischen Pb- und PbO_2-Elektroden im Akkumulator übertragen werden können. (Ztschr. Elektrotechn. u. Elektrochemie **1895**. 273—75.) SCHMITZ-DUMONT.

L. Maquenne, *Über die Explosion endothermischer Gase.* BERTHELOT und VIEILLE haben die Explosionswelle explosiver Gasgemische untersucht. Der Vf. prüft die Geschwindigkeit, mit der die durch Knallquecksilber eingeleitete Explosion reiner endothermischer Gase sich fortpflanzt. Es war vorauszusehen, daſs sich Acetylen, welches bei hohen Temperaturen komplexe Umwandlungen erleidet, anders verhalten müsse, als Stickoxydul. In der That wurde ein Liter Stickoxydul durch 0,1 g Knallquecksilber vollständig zur explosionsartigen Zers. gebracht, während selbst durch 0,2 g Knallquecksilber in einem Liter Acetylen nur der Beginn einer Zers. hervorgerufen wird. In einem Bleirohr von 10 m Länge konnte die Entfernung, bis zu der sich die Explosion fortpflanzt, bei verschieden groſsen Mengen Knallquecksilber festgestellt werden. Bei 1 g Knallquecksilber dringt die Zers. nur 5 m vom Zündsatz vor, bei 1,5 g fast bis zum zehnten Meter. Jedenfalls ergiebt sich, daſs auch im Acetylen die Explosion weiter um sich greift, als die unmittelbare Wirkung des Zündsatzes reicht, und darauf ist bei der technischen Verwendung des Acetylens Rücksicht zu nehmen. Es ist nicht unwahrscheinlich, daſs im flüssigen Zustande Stickoxydul u. Acetylen noch heftiger durch Zündsätze zur Zers. gebracht werden können. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. II. 424—27.) BODLÄNDER.

Harry C. Jones, *Über die kryoskopischen Beziehungen verdünnter Lösungen von Rohrzucker und Athylalkohol.* NERNST und ABEGG haben (**95**. I. 416) die vom Vf. gefundenen Abweichungen der Molekularerniedrigungen von Rohrzucker und A. in wss. Lsgg. von dem theoretischen Wert darauf zurückgeführt, daſs bei den Verss. des Vfs. der Einfluſs der Temperatur der Kältemischung auf den Gefrierpunkt nicht

berücksichtigt war. Der Vf. hat zur Prüfung dieses Einwandes eine Versuchsanordnung gewählt, bei der die Temperatur der Kältemischung einmal $4^1/_2$—5°, und ein anderes Mal 0,5° niedriger war, als die der untersuchten Lsg. Die durch Erwärmung der Lsg. durch zu heftiges Rühren oder durch unvollkommenes Gleichgewicht in der Lsg. möglicherweise bei anderen Verss. verursachten Fehler waren hierbei ausgeschlossen, aber trotzdem zeigte sich, daſs die Molekularerniedrigung des Rohrzuckers bei Verdünnungen von 0,0909 bis 0,011 36-Normal regelmäſsig von 1,91—2,21 stieg, während der theoretische Wert 1,86 beträgt. Diese Zahlen wurden gefunden, als die Temperatur der Kältemischung nur $^1/_2$° unter der der untersuchten Lsg. lag. War die Temperatur 5° tiefer, so waren die gefundenen Molekularerniedrigungen noch etwas gröſser (ca. 0,01). Ein Einfluſs der Temperatur der Kältemischung auf die Versuchsergebnisse ist also nicht zu verkennen; derselbe reicht aber nicht aus, die vorhandenen Abweichungen der gefundenen von den theoretischen Werten zu erklären. Ähnliches fand sich bei A. Hier steigt die Molekularerniedrigung bei Verdünnung von 0,090 09 auf 0,0227-Normal von 1,92 auf 2,10. (Philos. Mag. [5.] **40**. 383—93. Oktbr. Johns Hopkins Univ.) BODLÄNDER.

G. Magnanini, *Hypothese von der Färbung der Ionen.* Vf. hat Verss. mit Dimethylviolurs., Isonitrosodiketohydrinden und Dichlorchinondimalonsäureäther angestellt, welche ihn zu dem Resultate führen, daſs in gewissen Fällen die Hypothese von der Färbung der Ionen sich gut zur Erklärung der beobachteten Thatsachen verwerten läſst. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma **4**. II. 60—63. 4/8. Modena. Lab. Chim. gen. de R. Univ.) FROMM.

F. Anderlini, *Über einige Fragen, welche sich auf die Atomrefraktion des Sauerstoffes beziehen.* Vf. untersucht die optischen Eigenschaften zahlreicher sauerstoffhaltiger organischer Verbb., so von Ketonalkoholen, Ketonäthern, Laktonen, Anhydriden und stellt die von ihm u. anderen Autoren gewonnenen Werte in Tabellen zusammen. Die sehr ausführliche Arbeit läſst sich in einem kurzen Referate nicht wiedergeben. In seinen Schluſsbetrachtungen warnt Vf. davor, aus kleinen Differenzen optischer Werte Schlüsse auf die Konstitution von Verbb. zu ziehen, die Sauerstoff in verschiedenen Bindungsformen enthalten. Die Idee, die optischen Eigenschaften praktisch zu Konstitutionsbestimmungen zu verwerten, darf nicht zur Aufstellung allgemeiner Regeln führen, wohl aber zur Aufstellung von beschränkten Gesetzen für einzelne Gruppen von Substanzen. (Gazz. chim. ital. **15**. II. 127—62. 18/9. [17/6.] Padua. Istit. d. Chim. gen. d. R. Univ.) FROMM.

J. J. Thomson, *Über die Elektrolyse von Gasen.* Vf. beobachtete die Zers. von Gasen durch elektrische Entladungen und die Bewegungen der Ionen in entgegengesetzten Richtungen der Entladungsröhren mittels des Spektroskopes. In früheren Verss. mit Wasserdampf von gewöhnlichem Atmosphärendruck zeigte sich, daſs bei einer ein gewisse Gröſse d_1 überschreitenden Funkenlänge ein Überschuſs von H an der negativen und von O an der positiven Elektrode auftrat, der Menge nach gleich dem in einem der Entladungsröhre parallel geschalteten Wasservoltameter entwickelten Gasvolum. Wurde die Funkenlänge kürzer, als eine gewisse Gröſse d_2, so trat H am positiven, O am negativen Pol auf. Bei Funkenlänge $d_1 > < d_2$ war der Erfolg ungleichmäſsig und zwischen den Gasmengen im Entladungsrohr und Voltameter keine Regel erkennbar. Bei gleichbleibender Funkenlänge u. verändertem Gasdruck lieſs sich innerhalb gewisser Druckgrenzen bestimmte, regelmäſsige Scheidung der Ionen nachweisen und durch Druckveränderung die Elektrode, an welcher ein gegebenes Ion auftrat, umkehren. Auch hier fanden sich Druckgrenzen, zwischen denen die Scheidung der Ionen unscharf oder in ihrem Charakter unbestimmt war. HCl in einem Kapillarrohr unter sehr niedrigem Druck den Entladungen

eines grofsen Induktors ausgesetzt, zeigte zunächst ein gleichmäfsiges, grünlichgraues Licht, nach andauernder Funkenwirkung im Kathodenende der Röhre rotes Licht (H), im Anodenende grünes (Cl), anwachsend zu einem Maximum u. nach stundenlanger Funkenwirkung wieder abnehmend; das ganze Rohr zeigte dann eine Rosafärbung, hervorgerufen dadurch, dafs H von der Kathode wieder durch das Rohr diffundierte. In diesem Stadium schlägt die Entladungsfärbung zuweilen aus Rosa in Grün um, ein Beweis, dafs die Entladungen von H zum Cl überspringen. Spuren von Feuchtigkeit in der Röhre riefen nach längerer Entladungsdauer eigentümlich scheckige oder gestreifte Färbungen hervor.

Elektrolytischer Transport eines Gases durch ein anderes liefs sich an Cl beobachten, welches in geringer Menge zu in der Kapillarröhre unter niedrigem Druck befindlichem H gegeben wurde. Wurden die Pole gewechselt, sobald das grüne Cl-Licht an der Anode das Maximum erreicht hatte, so verblich dasselbe und erschien nach einiger Zeit an der neuen Anode. Br zeigte das gleiche Verhalten in H; wurde es jedoch in kleiner Menge in Cl eingeführt, so wanderte Br zur negativen Elektrode. Na-Dampf in Luft sammelte sich an der negativen Elektrode, H in Luft ebenfalls. Der Vers. mit Br in Cl zeigte, dafs das Zeichen der elektrischen Ladung eines Atoms einer und derselben Substanz wechseln kann, je nach der mit ihm verbundenen Substanz. — Polarisation der Elektroden tritt ebenso wie in Fl. ein und äufserst sich z. B. bei Cl in H darin, dafs bei anhaltender Funkenwirkung das Chlorspektrum an der Anode sehr schwach wird, bei Umschaltung des Stromes jedoch wieder hell aufleuchtet. — Entladung durch ein zusammengesetztes Gas. Vf. beobachtete die Vorgänge in einem gewöhnlichen Entladungsrohr, in welches senkrecht zur Längsrichtung eine allseitig dicht an die Glaswand anschliefsende Metallscheibe eingesetzt ist. Während der Entladung bildet die eine Seite dieser Platte eine Anode, die andere eine Kathode. Es wurden die Spektren zu beiden Seiten der Platte beobachtet, und aus der verschiedenen Intensität gleicher Linien auf verschiedenen Seiten auf stattgefundene elektrolytische Scheidung geschlossen. Bei diesen Verss., insbesondere, wenn organische Verbb. vorliegen, wurden die Zersetzungsprodd. beständig ausgepumpt und durch frisches Gas ersetzt, da andernfalls die Entladungsspektren sich fortwährend änderten. SCl_2 gab entgegengesetzt HCl das Cl-Spektrum auf der negativen Plattenseite. Die S-Linien traten auf der positiven heller hervor. (Wird fortgesetzt.) (Electrician **35**. 578; Ztschr. Elektrotechn. u. Elektrochemie **1895**. 278—82.) SCHMITZ-DUMONT.

Jean Servais Stas, *Chemische Untersuchungen und spektroskopische Studien über verschiedene Elemente.* Unter den von der Brüsseler Akademie herausgegebenen nachgelassenen Schriften von STAS findet sich eine Unters., durch die STAS feststellen wollte, ob die mit allen Vorsichtsmafsregeln möglichst rein dargestellten Verbb. von Kalium, Thallium, Lithium, Calcium, Strontium u. Barium ein Spektrum geben, das von den Natriumlinien völlig frei ist. LOCKYER hatte wegen des beständigen Auftretens der Natriumlinien in den Spektren anderer Elemente die Vermutung ausgesprochen, dafs die Elemente in hoher Temperatur sich dissociieren, und dafs Natrium zu den Dissociationsprodd. gehört; die Richtigkeit der dieser Vermutung zu Grunde liegenden Beobachtung wollte STAS prüfen. Es wurden in staubfreier Luft die Flammen von Leuchtgas oder Wasserstoff aus einem Bunsenbrenner oder einer Gebläselampe mit Platinenden spektroskopisch untersucht. Ein Spektrum trat erst auf, wenn durch Platin, das nahe auf seinen F. erhitzt wurde, die Flamme leuchtend geworden war; weder in dieser Flamme, noch in der nicht leuchtenden konnten die D-Linien des Natriums entdeckt werden, wenn die Luft wirklich frei von Natrium war. (Wird fortgesetzt.) (Chem. News **72**. 177—79. 11/4.) BODLÄNDER.

Nic. Teclu, *Zur Bestimmung der chemischen Attraktionsgeschwindigkeit.* In Fort-

setzung seiner früheren Verss. (S. 633) hat der Vf. diejenige Ausflufsgeschwindigkeit des Wasserstoffs bestimmt, bei welcher sich an der Ausströmungsöffnung die Flamme des Gases eben erhält. Bei zu grofser Ausflufsgeschwindigkeit wird die Flamme von der Öffnung weggetrieben und erlischt wegen der schnellen Diffusion der Gase. Der Vf. glaubt, dafs die Geschwindigkeit des Gasstromes, wenn die Flamme sich eben erhält, ein Mafs der Attraktionsgeschwindigkeit zwischen Wasserstoff und Sauerstoff ist. Diese Geschwindigkeit wurde aus dem Druck bestimmt, unter welchem Wasserstoff aus einer engen Röhre austritt, wenn die in Luft brennende Flamme sich eben erhält. Der Druck betrug 210,7 mm Quecksilber. Fast ebenso grofs, 204,16 mm, war der Druck, unter welchem Luft aus derselben Öffnung austrat, wenn deren Flamme in einer Wasserstoffatmosphäre sich eben an der Ausstellungsöffnung erhielt. Da die Ausströmungsgeschwindigkeit der Quadratwurzel aus der Dichte umgekehrt proportional ist, so ergiebt sich, dafs auch die chemischen Attraktionsgeschwindigkeiten des Wasserstoffs zum Sauerstoff und umgekehrt sich den Quadratwurzeln aus den Dichten der Gase umgekehrt proportional verhalten. Berechnet man die lebendige Kraft bei der Vereinigung von Wasserstoff zu Sauerstoff aus ihrem Atomgewicht u. der Attraktionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs oder des Sauerstoffs, so ergeben sich annähernd gleiche Werte. (Das kann nicht Wunder nehmen, da ja bei der Gleichung: $L = {}^1/_2 mv^2$ das Atomgewicht einmal im Zähler, und die proportionale Zahl als Quadrat der Quadratwurzel der Dichte der Gase im Nenner steht, während die Drucke, aus denen die Geschwindigkeit berechnet wurde, annähernd gleich sind, wenn komprimierter Wasserstoff in Luft u. komprimierte Luft in Wasserstoff brennt. Ref.) Der Vf. glaubt, aus seinen Versuchsdaten die Attraktionsgeschwindigkeiten anderer Gase und sogar die Bildungswärme von Verbb. berechnen zu können. Beim Chlorwasserstoff findet zufällig eine Übereinstimmung des berechneten mit dem experimentellen Werte statt. (Wären des Vfs. Anschauungen richtig, so müfsten die Bildungswärmen aller Verbb., die zwei Atome im Molekül enthalten, gleich grofs sein. Ref.) (J. pr. Chem. **52**. 277—84.) BODLÄNDER.

Julius Thomsen, *Über die Farbe der Ionen als Funktion der Atomgewichte.* Anknüpfend an die Abhandlung von CAREY LEA: „Über die Beziehung der Farben von Atom, Ion u. Molekül" macht Vf. darauf aufmerksam, dafs sich die Abhängigkeit der Farbe der Ionen vom Atomgewicht unter Zugrundelegung der von ihm vorgeschlagenen Form des periodischen Systems einfach folgendermafsen ausdrücken läfst: „Farbig sind nur die Ionen der mittleren Glieder der gröfseren Reihen". (Z. Anorg. Ch. **10**. 155. 18/9. [12/8.] Kopenhagen. Univ.-Lab.) MEYER.

Berthelot, *Über die Thermochemie der organischen Säuren.* Die Bildungswärmen der organischen SS. werden von verschiedenen Gesichtspunkten aus diskutiert, je nachdem man sie entstanden denkt unter Ersatz von Wasserstoff eines KW-stoffes durch Sauerstoff, oder unter Addition von Sauerstoff zu den ungesättigten KW-stoffen, oder unter Addition von Kohlendioxyd zu KW-stoffen, oder durch Oxydation von Alkoholen oder von Aldehyden, oder aus anderen SS. durch Aufnahme oder Abgabe von Sauerstoff, Wasserstoff, der Elemente des Wassers, oder von Kohlendioxyd. Es werden sodann die thermischen Beziehungen zwischen homologen, isologen u. isomeren SS. besprochen, sowie die Bildung der Anhydride u. der Chlor-, Brom- und Nitrosubstitutionsprodd. (Ann. Chim. Phys. [7.] **6**. 145—232. Oktbr.) BODL.

Berthelot, *Thermochemie der stickstoffhaltigen organischen Verbindungen.* Der Vf. giebt Zusammenstellungen der Wärmetönungen, welche die folgenden Bildungsweisen stickstoffhaltiger Verbb. begleiten: Die Bildung der einfachen Säureamide durch Abspaltung von W. aus den Ammoniumsalzen, die Bildung der Nitrile durch einen analogen Vorgang, die Bildung der Amine aus Alkohol und Ammoniak, die

Bildung der Salze der aliphatischen u. aromatischen Amine, die Bildung der Anilide aus S. und Anilin, die Bildung der Amide und Amine, die aus den Oxyss. unter Ersatz der alkoh. Hydroxylgruppe oder des Hydroxyls der Carboxylgruppe durch die Amidogruppe entstehen, die Bildung der Nitroverbb. aus KW-stoffen u. Salpeters. u. deren Reduktion, sowie die Reduktion der Nitrile zu Alkylaminen u. die Bildung des Hydroxylamins u. des Phenylhydrazins aus anderen Stickstoffverbb. Es werden ferner die Unterschiede in den Bildungswärmen isomerer Stickstoffverbb. (z. B. Methylanilin, Benzylamin u. Toluidin), sowie die die Polymerisierung begleitenden Wärmetönungen besprochen. (Ann. Chim. Phys. [7.] **6**. 232—96. Oktober.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

Henryk Arctowski, *Notiz über die Krystallisation des Broms.* Brom krystallisiert aus Schwefelkohlenstofflsg. bei —90°. Es bildet einen Haufen feiner Nadeln, wenige Millimeter lang u. von dunkel karminroter Farbe, ähnlich wie die des Chromsäureanhydrids. Beim Zerkleinern zeigt das feste Brom deutlich krystallinischen Bruch u. feine Streifung der Flächen. Diesen Beobachtungen gegenüber weist Vf. auf die widersprechenden Angaben hin, welche die verschiedenen Lehrbücher über das Aussehen des festen Broms machen. (Z. Anorg. Ch. **10**. 25—26. 18/9. [21/5.] Lüttich. Inst. de chim. gén.) MEYER.

C. Runge und **F. Paschen**, *Über die Bestandteile des Cleveïtgases.* Vff. haben mittels verbesserter GEISSLER-Röhren ein sehr vollkommenes Spektrum des *Heliums* erzeugt. Mit diesen neuen Röhren wird es nicht nur möglich, den ultraroten Teil des Spektrums bis 10 μ hin mit dem Bolometer zu untersuchen u. die ersten beiden Glieder zweier Serien, die nach den von den Vff. aufgestellten Formeln ungefähr die Wellenlängen 1,11 μ und 2,03 μ haben mufsten, bei 1,120 μ und 2,040 μ wirklich zu entdecken, es trat auch der Zusammenhang der übrigen Linien des Spektrums vollkommen deutlich hervor.

In einer Tabelle sind die neu aufgefundenen und die neu zusammengefafsten Linien in zwei Systemen angeordnet. Jedes dieser beiden Systeme ist den Spektren der Alkalien sehr ähnlich. Vff. wollen aus diesem Umstande nicht eine chemische Verwandtschaft mit den Alkalien folgern, schreiben aber die beiden Systeme von Serien verschiedenen Bestandteilen zu, indem sie Helium, den Astronomen folgend, nur denjenigen Bestandteil nennen, zu dessen System die gelbe Linie D_3 gehört. — Nach der spezifischen Gewichtsbestimmung von CLEVE, welche nach Ansicht der Vff. zuverlässiger ist, als die von RAMSAY mit nicht ganz reinem Material ausgeführte, liegen die Atomgewichte beider Bestandteile zwischen dem des Wasserstofs und dem des Lithiums. Soweit man nun bisher die Spektra der Elemente in Serien hat zerlegen können, scheinen in einer MENDELEJEFF'schen Reihe dem Atomgewicht nach aufeinander folgender chemischer Elemente die Serien im ganzen mit wachsendem Atomgewicht nach kleineren Wellenlängen zu rücken. Umgekehrt ist das Verhalten in einer Gruppe chemisch verwandter Elemente. Ordnet man demgemäfs die Serien der beiden Systeme der Cleveïtgaslinien zwischen den Serien des Wasserstoffs und des Lithiums so an, dafs sie, wenn man vom Wasserstoff zum Lithium geht, nach kleineren Wellenlängen rücken, so würde Helium der schwerere der beiden Bestandteile sein, eine Folgerung, welche ihre Bestätigung in einer Beobachtung fand, welche beim Einfüllen des Gases in die Röhren gemacht wurde. Das Zuleitungsrohr enthielt nämlich einen Asbestpfropfen, um schwerere Verunreinigungen, welche langsamer diffundieren, zurückzuhalten; es zeigte sich nun durch spektroskopische Beobachtung, dafs der leichtere Bestandteil des Gases, dessen Hauptlinie im sichtbaren Teile des Spektrums 5016 ist,

schneller durch den Pfropfen hindurchdiffundierte, und daſs erst bei weiterem Einströmen von Gas die dem Helium zugeschriebene Hauptlinie 5876 ihre normale Intensität erlangte. — Eine weitere Bestätigung dafür, daſs die beiden Systeme verschiedenen Elementen entsprechen, erblicken Vff. darin, daſs diejenigen Linien des Spektrums, die in der Chromosphäre der Sonne beständig erscheinen, alle dem einen System, dem eigentlichen Helium angehören, während diejenigen Linien des anderen Systems, die bisher ebenfalls in der Chromosphäre beobachtet worden sind, nach YOUNG viel weniger häufig erscheinen. — Nach der graphischen Darst. der Serien kann man unter der Voraussetzung, daſs man die Wasserstoffserie als Hauptserie auffaſst, auf das Atomgewicht der beiden Bestandteile schlieſsen. Für den leichteren Bestandteil würde sich danach das Atomgewicht 3, für Helium das Atomgewicht 5 ergeben (CLEVE fand für das Gemenge 4). (Math. natw. Mitt. Berlin **1895**. 377—81. 18/7. [11/7.] Hannover.) MEYER.

J. Alfred Wanklyn, *Daten für die Sicherstellung des Atomgewichtes des Kohlenstoffs.* Der Vf. wiederholt seine Behauptung, daſs er (**95**. I. 143) durch fraktionierte Dest. des russischen Petroleums und gemeinsam mit COOPER (**94**. II. 1076) durch fraktionierte Dest. der Grenzkohlenwasserstoffe des amerikanischen Petroleums KW-stoffe erhalten habe, deren DD. zu einer Annahme des Atomgewichtes 6 für Kohlenstoff zwinge. SCHORLEMMER giebt 1863 für das von ihm isolierte Heptylhydrid eine DD. an, die darauf deutet, daſs dem Heptan C_7H_{16} ein KW-stoff $C_{7,5}H_{15}$ beigemengt war. Daſs aus dem Heptylhydrid durch Chlorierung Heptylchlorid und daraus Heptylalkohol erhalten wurde, ist kein Beweis gegen diese Annahme, da die Chlorierung eines KW-stoffes nie vollständig ist. Als Nebenprod. erhielt SCHORLEMMER einen ungesättigten KW-stoff, dessen Jodverb. einen Jodgehalt von 55,73 besitzt, statt des für Heptyljodid berechneten von 56,18%. Vielleicht ist das Jodid mit 55,73% Jod aus dem KW-stoff $C_{7\,1/2}H_{15}$ entstanden. Zur Kontrolle der Vollständigkeit einer fraktionierten Dest. benutzt der Vf. einen in der vorliegenden Quelle nicht beschriebenen App., das *Tensiometer*, mit Hilfe welches man mit einem Tropfen einer flüchtigen Fl. eine genaue Bestimmung der Dampfspannung ausführen kann. Die KW-stoffe „Marsh XI“ bis „Marsh XVII“, denen man bei C = 12 die Formeln $C_{6,5}H_{13}$, $C_{7,5}H_{17}$, $C_{8,5}H_{19}$ zuschreiben müſste, werden vorgelegt. (British Assoc. [Section B.] Ipswich Meeting; Chem. News **72**. 164—65. 4/10.) BODLÄNDER.

Paul Sabatier und **J. B. Senderens**, *Einwirkung des Stickoxyduls auf Metalle und Metalloxyde.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 870—73. — C. **95**. I. 823.) HESSE.

H. A. Auden und **G. J. Fowler**, *Die Einwirkung von Stickoxyd auf gewisse Salze.* Die Einw. des Gases auf die trockenen Substanzen erfolgte unter beständigem Umrühren derselben bei verschiedenen, durch einen Thermostaten geregelten Temperaturen. PbO_2 wird schon bei 15° angegriffen und in basisches Bleinitrat verwandelt; die Rk. ist bei 130° am stärksten. Eine ähnliche Umwandlung erleidet MnO_2; dessen Rk. verläuft aber langsamer und hat bei 216° ihren Gipfelpunkt. Silberoxyd wird bei gewöhnlicher Temperatur in ein Gemisch von metallischem Silber u. Silbernitrit verwandelt, bei höherer Temperatur entsteht Nitrat. Silberpermanganat wird am stärksten bei 80° angegriffen; es entstehen Silber, Silberoxyd, Silbernitrat und MnO_2. Kaliumpermanganat wird langsamer angegriffen; bei 190° entstehen Kaliumnitrat und Manganoxyd. Auch sonst zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen Kalium- und Silbersalzen in ihrem Verhalten gegen Stickoxyd. Kaliumchlorat wird bei gewöhnl. Temperatur angegriffen, fast alles Chlor wird verflüchtigt, und es bleibt nur Nitrat und eine Spur Perchlorat zurück. Auch aus Silberchlorat wird Chlor durch Stickoxyd verflüchtigt; ein Drittel des Chlors bleibt aber als Chlorsilber zurück. Aus Kaliumjodat wird alles Jod von 80° an ver-

flüchtigt, und es bleibt nur Nitrat zurück, aus Silberjodat entweicht gar kein Jod, und das Salz wird bei 110° vollständig in Jodsilber umgewandelt. Die Vff. glauben, daſs dies Verhalten auf verschiedene Konstitution des Silberjodats u. Chlorats gegenüber den Kaliumsalzen hindeutet. Die Perchlorate und Perjodate sind beständiger, als die Chlorate und Jodate. Sehr beständig sind die Chromate. Bleichromat wird noch bei 400° nicht angegriffen. Silberchromat wird bei 300° angegriffen; es entstehen Silber, Silbernitrat u. Cr_2O_3. Silbersulfat wird erst bei den höchsten Temperaturen etwas angegriffen. Die Beimengung von PbO_2 oder MnO_2 zu den Salzen befördert häufig die Einw. des Stickoxyds. (British Assoc. [Section B). Ipswich Meeting; Chem. News **72**. 163. 4/10.) BODLÄNDER.

Douglas J. P. Berridge, *Die Einwirkung des Lichtes auf die löslichen Metalljodide in Gegenwart von Cellulose.* Läſst man Licht bei Ausschluſs von CO_2 und Gew. von Sauerstoff auf Jodkaliumlsgg. einwirken, die mit einem Brei reinen Filtrierpapiers versetzt sind, so scheiden sie mehr Jod aus, als reine wss. Lsgg. von Jodkalium. Die Menge des ausgeschiedenen Jods steigt mit steigender Menge der Cellulose. Die Ursache dieser Erscheinung sucht Vf. darin, daſs das nach der Rk.:

$$2KJ + H_2O + O = 2KOH + J_2$$

entbundene Jod bei Abwesenheit von Cellulose teilweise mit dem bei der Rk. entstandenen Ätzkali reagiert u. dadurch gebunden wird, während bei Ggw. von Cellulose diese das Ätzkali neutralisiert. Dieser Schluſs wurde durch Bestimmung der Alkalität der belichteten Lsgg. bestätigt. Läſst man das Licht auf stärkehaltiges Papier einwirken, welches mit einer Jodkaliumlsg. getränkt ist, so färben sich die belichteten Stellen gelb bis braun, nehmen aber blaue Färbung an, sowie man das Papier in W. taucht. Die gelbe bis braune Färbung, welche das Papier ursprünglich annimmt, rührt von der Bildung von Jodjodkalium her, welches erst durch viel W. in Jodkalium und Jod zerlegt wird, von denen das letztere das stärkehaltige Papier bläut. — Jodnatrium wird vom Licht etwa ebenso stark verändert, wie Jodkalium. Bei den Jodiden des Bariums, Calciums und Strontiums steigt die Lichtempfindlichkeit von Barium zum Calcium. Zinkjodid und Ferrojodid werden leicht zersetzt. Kadmiumjodid ist das einzige von den untersuchten Jodiden, das, auf stärkehaltiges Papier aufgetragen, dieses unter der Einw. des Lichtes bläut; es scheint, daſs Kadmium das einzige Metall ist, welches kein dem KJ_3 entsprechendes höheres Jodid giebt. (British Assoc. [Section B.] Ipswich Meeting; Chem. News **72**. 175—77. 11/10.) BODLÄNDER.

Jul. Schulze, *Über einige Salze der Chrom- und Dichromsäure mit den Schwermetallen.* Der Autor hat die folgenden Chromate im Jahre 1863 als Assistent von MITSCHERLICH dargestellt, die Arbeit nach dem Tode seines Lehrers aber nicht vollendet, so daſs die Resultate bisher unveröffentlicht geblieben sind. Durch die Arbeit von KRÜSS u. UNGER (**95**. I. 1106) angeregt, holt er nunmehr das Versäumte nach.

Kupferdichromat, $CuCr_2O_7$. Chroms. l. Kupfercarbonat unter CO_2-Entw. in der Kälte; die im Vakuum eingedunstete Lsg. scheidet stark glänzende, schwarze Krystalle von Kupferdichromat ab. Dasselbe Salz stellte schon DRÖGE 1857 dar. — *Kupferchromat*, $CuCrO_4$, von annähernder Reinheit erhält man beim Erhitzen der Lsg. des Dichromats mit einem Überschuſs von Kupferhydroxyd. Krystallinisches, bräunliches Pulver, in W. unl. Durch anhaltendes Kochen mit W. geht es in $3CuO.CrO_3.2H_2O$ über. — *Kadmiumdichromat*, $CdCr_2O_7$, wird dargestellt wie das entsprechende Kupfersalz. Dunkel orangebraune Krystalle. Hygroskopisch. — *Kadmiumchromat*, $CdCrO_4$, dem Cu-Salz analog dargestellt, ist ein hell orangefarbenes, krystallinisches Pulver. Die Mutterlauge scheidet Krystalle der Zus. $CdCrO_4 + 2H_2O$

ab. — *Zinkdichromat*, $ZnCr_2O_7$, bildet dunkelrotbraune Krystallkrusten. *Zinkchromat*, $ZnCrO_4$, bildet ein lockeres Pulver, welches beim Kochen mit W. in basisch chromsaures Zinkoxyd übergeht. (Z. Anorg. Ch. **10**. 148—54. 18/9. [20/6.] Dresden.) MEYER.

Henryk Arctowski, *Zur Krystallographie des Quecksilberchlorids.* Vf. hat, ebenso wie ÉTARD, beobachtet, daſs aus einer unter Druck bei 200° gesättigten wss. Lsg. von Quecksilberchlorid letzteres niemals in den wohlbekannten rhombischen Nadeln krystallisiert, sondern in 1—3 cm groſsen Tafeln, die um so schöner ausgebildet sind, je höher die Temperatur ist, bei der sie entstehen. In krystallographischer Hinsicht sind aber diese Krystalle identisch mit den durch Sublimieren oder aus wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen. Der einzige Unterschied beruht darauf, daſs die gewöhnlichen Krystalle nach der Axe *c* ausgebildet sind, während diese bei den Tafeln ganz zurücktritt, u. die Ausbildung nach der Axe *b* vorherrscht. Den Grund der Bildung dieser speziellen Form konnte Vf. nicht entdecken. Wie derselbe sich überzeugte, ist die Wärme allein nicht die Ursache, ebenso wenig beeinfluſst ein erhöhter Druck an sich die Krystallisation. Auch die freie Salzsäure, welche in den hydrolytisch dissociierten Sublimatlsgg. in dieser Beziehung eine Rolle spielen könnte, erwies sich auf die Krystallform ohne Einfluſs. Ebensowenig wirksam war freies Chlor, welches nach ÉTARD in den in geschlossenen Röhren erhitzten Sublimatlsgg. stets vorhanden ist. Vf. glaubt daher, daſs für die Entstehung der „brachyprismatischen" Form des Quecksilberchlorids entweder die komplizierten Bedingungen einer vielleicht weitgehenden Hydrolyse notwendig sind, oder auch, was weniger wahrscheinlich ist, daſs die gröſsere Konzentration der Lsgg. diese Form bedingt. — Nach Ansicht des Referenten wäre eine Bestimmung des spez. Gew. dieser Krystalle nicht uninteressant. (Z. Anorg. Ch. **10**. 27—30. 18/9. [26/5.] Lüttich. Inst. de chimie gén.) MEYER.

Theodore William Richards u. **Elliot Folger Rogers**, *Neubestimmung des Atomgewichtes von Zink. I. Teil. Analyse von Zinkbromid.* Da Zinkoxyd die Fähigkeit besitzt, ziemlich bedeutende Mengen von Sauerstoff und Stickstoff selbst bei hohen Temperaturen zurückzuhalten, so liegt der Gedanke nahe, daſs alle Atomgewichtsbestimmungen dieses Metalls, welche auf der Überführung desselben in das Oxyd beruhen, an einem konstanten Fehler leiden. Von diesem Standpunkte aus schien eine Neubestimmung des Atomgewichtes wünschenswert. — Bei der vorliegenden Unters. wurde als Ausgangsmaterial das Zinkbromid gewählt und durch dessen Analyse und die Feststellung des Verhältnisses $2Ag : ZnBr_2$ das Atomgewicht ermittelt. — Die Abhandlung zerfällt in zwei Teile. Der erste, in welchem über die Reindarstellung der benutzten Materialien — Zinkoxyd, Bromwasserstoffsäure, Zinkbromid, Silber, Salpeters. etc. — berichtet wird, enthält zugleich orientierende Analysen, welche noch nicht ganz unerhebliche Differenzen untereinander aufweisen. Für diese Analysen wurde das Zinkbromid aus ZnO und HBr dargestellt. Im zweiten Teil, welcher die endgültigen Bestimmungen enthält, und der von RICHARDS allein bearbeitet wurde, ist die befolgte Methode zu einer vollendeten Schärfe ausgearbeitet, so daſs die Resultate als auſserordentlich genau gelten können.

Zur Darst. des Zinkbromids diente aus sorgfältig gereinigtem Zink hergestelltes Zinksulfat, welches elektrolytisch zerlegt wurde. Die erhaltenen Zinkkrystalle wurden mit NH_3, HBr und H_2O gewaschen und mit reinem — von Chlor u. Jod befreitem Brom behandelt. Die fraktionierte Krystallisation ergab zwei Anschüsse des Salzes, welche in einem Platinapparat zum Teil sublimiert, zum Teil destilliert wurden. Zur Analyse wurde das Zinkbromid in einem für diesen Zweck konstruierten App. zuerst in einer Atmosphäre von CO_2 erhitzt, um es vollkommen zu entwässern, worauf der CO_2 trockener Bromwasserstoff beigefügt und die Temperatur bis etwas über den F. des Salzes gesteigert wurde. Bei etwas niedrigerer Temperatur wurden dann die Gase

durch einen trockenen Luftstrom verdrängt und das das Zinkbromid enthaltende Schiffchen in das innerhalb des gleichen Rohres befindliche Wägegläschen hineingeschoben, welches gleichzeitig verschlossen und dann in den Exsikkator übergeführt wurde. Die Wirksamkeit der Trocken- und Schmelzapparate wurde durch minutiöse Verss. festgestellt. — Die Fällung des Bromsilbers geschah bei einigen Analysen mit genauester Feststellung der zur vollständigen Umsetzung erforderlichen Menge Silbers. Es wurde hierbei der Endpunkt der Rk. durch Titration bestimmt.

a. Verhältnis des Zinkbromids zum Silber:

	Gewicht des Zinkbromids	Gewicht des Silbers	Verhältnis $ZnBr_2 : 2Ag$	Atomgewicht des Zinks
1.	6,238 33	5,9766	104,379	65,403
2.	5,264 49	5,0436	104,380	65,404
3.	9,362 83	8,9702	104,377	65,398
		Durchschnitt:	104,379	65,402

b. Verhältnis des Zinkbromids zum Bromsilber:

	Gewicht des Zinkbromids	Gewicht des Bromsilbers	Verhältnis $ZnBr_2 : 2AgBr$	Atomgewicht des Zinks
1.	2,658 47	4,433 58	0,599 622	65,410
2.	2,309 39	3,851 49	0,599 606	65,404
3.	5,264 49	8,779 92	0,599 606	65,404
		Durchschnitt:	0,599 611	65,406

Bei diesen Bestimmungen liegt die einzige Möglichkeit einer Fehlerquelle in dem Umstand, daſs das Zinkbromid Spuren von W. oder Sauerstoff zurückbehalten haben kann. Eine Bestimmung des Broms u. des Zinks im Zinkbromid soll darüber Aufschluſs geben. — Die Zahl **65,40** ist der wahrscheinlichste Wert für das Atomgewicht des Zinks. (Z. Anorg. Ch. **10**. 1—24. 18/9. [10/4.] Harvard College.) MEYER.

A. Granger, *Einwirkung der Halogenverbindungen des Phosphors auf metallisches Kupfer*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 873—74. — C. **95**. I. 1108.) HESSE.

Richard Lorenz, *Über die Darstellung von Zinntetrachlorid in groſsen Quantitäten*. Zur Darst. von Zinntetrachlorid leitet man gewöhnlich Chlorgas über geschmolzenes Zinn. Wie Vf. beobachtete, geht aber die Einw. von Chlor auf granuliertes Zinn schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, und zwar dann am lebhaftesten, wenn Chlor, Zinntetrachloriddämpfe u. Zinn gleichzeitig auf einander wirken können. Auf Grund dieser Erfahrungen wird folgende Darstellungsweise empfohlen: Man wendet ein einseitig zugeschmolzenes Rohr an von 5 oder 6 ccm Weite u. etwa 75—100 cm Länge. Dasselbe ist durch einen doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, durch dessen eine Bohrung ein Rückflufskühler befestigt ist, während durch die andere ein Gasentbindungsrohr bis nahe an den Boden herabragt. Das Rohr wird bis oben mit Zinngranalien angefüllt u. zweckmäſsig mit so viel Zinntetrachlorid gefüllt, daſs das untere Mündungsende des Gasentbindungsrohres davon bedeckt ist. Man leitet nun bei gewöhnlicher Temperatur trockenes Chlor ein. Das Verschwinden des Gases ist ein ungemein vollkommenes. Das gebildete Chlorid gerät ins Sieden. Die Zinngranalien werden sehr schnell verbraucht. Das gebildete Produkt wird destilliert; es zeigt sofort den normalen F. 114°.

Nach dieser Methode kann man leicht im Verlauf einiger Stunden $1^1/_2$—2 kg des Tetrachlorides herstellen. (Z. Anorg. Ch. **10**. 44—46. 18/9. [18/6.] Göttingen. Univ.-Laboratorium.) MEYER.

Ad. Vandenberghe, *Über Molybdändihydroxylchlorid.* Die Unters. des Vfs. diente zur Entscheidung der Frage, ob das Oxychlorid des Molybdäns, welches man durch Überleiten von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure über Molybdänsäure erhält, eine atomistische Verb. im Sinne der Formel $MoO(OH)_2Cl_2$ ist, oder ob ihre Zus. richtiger durch die additionelle Formel $MoO_3.2\,HCl$ wiedergegeben wird. Die Verss. sprechen zu Gunsten der atomistischen Auffassung. Da sich die Verb. in Äther, Aceton, Alkoholen und Estern löst, so stand dem Vf. zur Entscheidung der Frage die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siede- u. der Gefriermethode zu Gebote. Zu diesem Zweck wurden am BECKMANN'schen App. die Korkstopfen durch eingeschliffene Glasstopfen ersetzt, da Kork auf die Molybdänverb. reduzierend wirkt. Das Einbringen der Substanz in den App. und die Lsg. muſs mit möglichster Schnelligkeit geschehen, weil sie sehr hygroskopisch ist und äuſserst leicht Salzsäure abgiebt. Die in Äther und in Aceton ausgeführten Bestimmungen nach der Siedemethode nähern sich dem theoretischen Wert 217 (für eine Atomverb.). Hiernach verhält sich also der Körper wie eine Atomverb., $O = Mo(OH)_2Cl_2$. Bei Anwendung von Methyl- und Äthylalkohol wurden bedeutend kleinere Werte erhalten, welche auf eine Dissociation in die Ionen Cl und MoO_3H_2Cl schlieſsen lassen.

Die Verss. in Eisessiglsg. nach der Gefriermethode lieferten dieselben Werte, wie bei Anwendung von Methylalkohol nach der Siedemethode erhalten worden waren, nämlich Zahlen zwischen 114 und 123. Kryoskopische Bestimmungen mit W. als Lösungsmittel führten schlieſslich zu Zahlen, die ungefähr $^1/_4$ des theoretischen Wertes betrugen; diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit der Annahme, daſs das Molybdändihydroxylchlorid sich in wss. Lsg. unter Bildung von vier Ionen: Cl, Cl, H und $O = Mo(OH)—O—$ dissociiert, analog dem Ion HSO_4 bei Ionisation der Schwefelsäure.

Versuche, die Dampfdichte des Molybdändihydroxylchlorids in einer Salzsäureatmosphäre in dem von BILTZ beschriebenen App. zu bestimmen, ergaben, daſs die Substanz bei Siedetemperatur des Terpentinöls (158°) u. des Anilins (181°) dissociiert. (Z. Anorg. Ch. **10**. 47—59. 18/9. [1/7.] Gent. Lab. de chim. gén.) MEYER.

Organische Chemie.

Fournier, *Über die Darstellung von Diäthylenkohlenwasserstoffen.* Aus den früher (**94**. I. 580. 995) dargestellten sekundären Allylalkoholen wurden durch Abspaltung von W. Diäthylenkohlenwasserstoffe dargestellt. — *Kohlenwasserstoff aus Isobutylallylcarbinol*, $C_4H_9.CH.OH.CH_2.CH:CH_2$. 140 g dieses Produktes wurden in Portionen von 4—5 g zu dem dreifachen Gewicht $KHSO_4$ gefügt, im Ölbad erst auf 120°, dann allmählich bis 190° erhitzt. Das Destillat besteht aus zwei Schichten, deren untere W. ist. Nach dem Waschen u. Fraktionieren wurde keine einheitliche Substanz erhalten, dieselbe enthielt noch Ausgangsprod. Von demselben wurde sie durch Behandeln mit Isovaleriansäureanhydrid u. Abdestillation des KW-stoffes von dem hoch (220°) sd. Ester befreit. Nach mehrmaliger Rektifikation über Na wurde ein Kohlenwasserstoff, C_8H_{14}, D_{22}. 0,741, K. 115—117°, DD. gefunden 3,81, berechnet 3,80, erhalten. Dieser Kohlenwasserstoff ist ein *Methylheptadien* von der Formel $CH_3.\underset{CH_3}{CH}.CH_2.CH=CH.CH=CH_2$. — *Kohlenwasserstoff aus Hexylallylcarbinol.* In gleicher Weise wurde ein KW-stoff, $C_6H_{13}—CH=CH—CH=CH_2$ (Decandiën 1.3),

D_{20}. 0,750, K. 168—170°, erhalten. — Aus Isopropylallylcarbinol entstand ein KW-stoff, K. 91—94°, dessen Unters. noch aussteht. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 882—85. 5/10. Poitiers. Fakultät der Wissenschaften.) HESSE.

Henry J. Horstman Fenton, *Die Bildung und Eigenschaften einer neuen organischen Säure.* Der Vf. untersuchte die Entstehungsweise der von ihm (**95**. I. 202) dargestellten S., $C_4H_4O_6.2H_2O$. Die Säure entsteht aus Weins. nur in Ggw. eines Ferrosalzes, während Ferri-, Mangano- und andere Salze wirkungslos sind. Die S. bildet sich, wenn man feuchtes Ferrotartrat an der Luft liegen läfst, u. am stärksten unter der Einw. des Sonnenlichtes. Oxydierende Bestandteile der Atmosphäre wie Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd, sind ohne Einw., da im Licht auch Luft wirkt, welche durch Behandlung mit Jodkalium und Ätzkali gereinigt wurde. Im Vakuum erfolgt auch in direktem Sonnenlichte keine Veränderung des Ferrotartrats. (British Assoc. [Section B.] Ipswich Meeting; Chem. News **72**. 164. 4/10.) BODL.

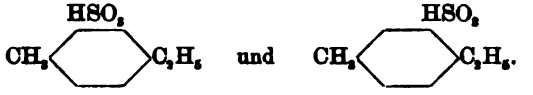
Edwin F. Hicks, *Über die Bildung von Citronensäure durch die Oxydation von Rohrzucker.* Der Vf. hat die Angaben von PHIPSON geprüft, der (S. 357) durch Behandlung von Rohrzuckerlsg. mit Permanganat Citronens. erhalten haben will. Die Verss. bestätigen das negative Ergebnis von SEARLE und TANKARD (S. 438). Es bildet sich unter den von PHIPSON angegebenen Bedingungen nur ein Nd. von Gips. (Chem. News **72**. 165—66. 4/10. New-York.) BODLÄNDER.

H. Ost, *Das Drehungsvermögen der Maltose.* Nach den neuen Feststellungen des Vfs. ist das spezifische Drehungsvermögen der Maltose für alle Konzentrationen von 2—21 konstant; der mittlere Wert beträgt $[\alpha]_D^{20} = +137{,}04°$, mit gröfsten Fehlern von $\pm 0{,}19°$; MEISSL fand $[\alpha]_D = 138{,}1—138{,}4°$; die Differenz weifs Vf. nicht zu erklären. Von den Werten, welche BROWN und HERON, EFFRONT, HERZFELD und TOLLENS und PARCUS ermittelten, stimmt nur die Angabe der beiden letzteren Forscher $[\alpha]_D = 136{,}75—136{,}96$ mit der vom Vf. ermittelten Zahl überein. Vf. hat die DD. von Maltoselsgg. von 16 verschiedenen Konzentrationen zwischen 2 und 21 berechnet. (Chem.-Ztg. **19**. 1727—28. 25/9. Hannover. Techn.-chem. Lab. d. Techn. Hochsch.) MEYER.

Karl Landsteiner, *Über die Farbenreaktionen der Eiweifskörper mit salpetriger Säure und Phenolen.* (Nachtrag zur I. Mitteilung, **95**. I. 695.) Die früher ausgesprochene Vermutung, dafs es bei der Einw. von salpetriger Säure auf Eiweifskörper sich nicht um eine Diazotierung handele, ist unrichtig, da auch bei Einwirkung von Natriumnitrit auf eine Lsg. von Salicyls. in 50%ig. Essigs. die Bildung einer Diazosalicyls., $C_7H_4O_3N_2$, beobachtet wurde. Beim Erwärmen mit HJ entsteht aus dieser Diazosalicyls. eine farblose, jodhaltige, kryst. S. — Aus einer Lsg. von salicylsaurem Na, welche mit Natriumnitrit und HCl versetzt worden war, und welche sich bei Einw. von Resorcin u. Lauge rot färbte, konnte eine in kleinen Nadeln kryst., beim Erhitzen verpuffende Verb. isoliert werden. Dieselbe zersetzt sich beim Erwärmen ihrer wss. Lsg. und erwies sich bei der Rk. mit Brucin u. Diphenylamin als Nitrat, die Analyse stimmte nicht genau auf Diazophenolnitrat. (Centr.-Bl. f. Physiol. **9**. 433—34. 5/10. [22/9.].) HESSE.

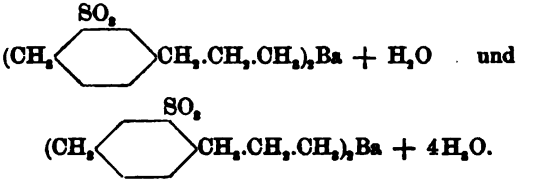
H. P. Bayrac, *Darstellung des p-Äthyltoluols. Über zwei Bariumsalze der p-Äthyltoluolmonosulfosäuren. Über zwei Methyl-p-äthylphenole.* Nach der Methode von JANNASCH wurde durch Einw. eines Gemisches von 30 g p-Bromtoluol und 23 g C_2H_5J auf 12 g Na, welches mit 80 g Bzl. übergossen war, und durch fraktionierte Dest. des Einwirkungsprod. über Na der KW-stoff K. 161—163° erhalten. — *Monosulfosäurederivate.* Das so dargestellte p-Äthyltoluol wurde mit $2^1/_2$ Gewichtsteilen konz. H_2SO_4 4 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Bei Zusatz von W. bleibt eine

geringe Trübung, die wss. Lsg. wird mit $BaCO_3$ übersättigt und auf dem Wasserbad eingedampft. Durch fraktionierte Krystallisation können zwei Ba-Salze, von denen das α-Salz in Prismen, das β-Salz, welches leichter l. ist, in Nadeln krystallisiert, isoliert werden. Die beiden Sulfosäuren haben die Formeln:



Das α-Salz enthält 2 Mol. H_2O, das β-Salz 3 Mol. H_2O. Aus 100 g p-Äthyltoluol wurden 190 g α-Salz und 8 g β-Salz gewonnen. — *Phenole des p-Äthyltoluols.* Durch Verschmelzen der K-Salze der Sulfosäuren mit 3 Tln. KOH wurden die entsprechenden Phenole dargestellt: α-Phenol, D_{21}. 0,996 65, K_{758}. 221—222°, ll. in Eg. u. Ä., swl. in W., wss. Lsg. giebt mit Fe_2Cl_6 schwach bläuliche Färbung. β-Phenol, K_{758}. 214—215°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 889—94. 5/10.) HESSE.

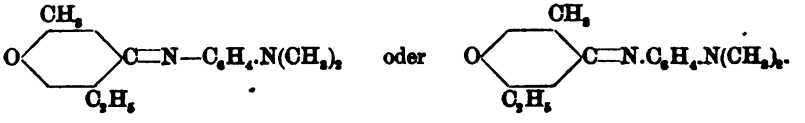
H. P. Bayrac, *Darstellung des normalen p-Cymols (p-Propyltoluol). Über ein neues Phenol: Das α-Methylparapropylphenol.* Durch Einw. von 30 g p-Bromtoluol und 37 g Propyljodid auf 13 g Na und 80 g Bzl. und Behandlung wie bei p-Äthyltoluol (vorst. Ref.) wurde das normale p-Cymol, K. 183—184°, erhalten. — *Einwirkung der Schwefelsäure auf das normale Cymol.* Es entstanden zwei isomere Ba-Salze der Sulfosäure von den Formeln:



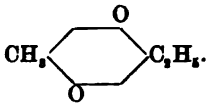
Das erstere, das α-Salz ist weniger l., verliert das Krystallwasser erst bei 160°, das β-Salz ist leichter l. und wird bei 100° frei von Krystallwasser. — α-Phenol; durch Schmelzen des α-Salzes mit KOH erhalten, K_{757}. 234—235° (korr. 239,4 bis 240,5°), starker, aromatischer Geruch, wird an der Luft braun, wss. Lsg. wird durch einen Tropfen Fe_2Cl_6 schwach grün gefärbt. Das Phenol ist dem Carvakrol isomer, nur hat letzteres an Stelle der Propylgruppe die Isopropylgruppe. — Das β-Phenol konnte wegen der geringen Menge des gebildeten β-Salzes nicht dargestellt werden. — *Indophenol des α-Phenols (Methyl-p-propylbenzochinondimethylanilimid):*

wurde nach der allgemeinen Methode gewonnen, kupferrote Paste. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 894—97. 5/10.) HESSE.

H. P. Bayrac, *Über das Indophenol des α-Methyl-p-äthylphenols und über ein neues Chinon, das p-Äthyltoluchinon. — Indophenol des α-Methyl-p-äthylphenols (p-Äthyltoluchinondimethylanilimid):*



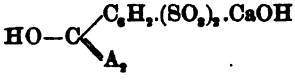
Dieser blaue Farbstoff wurde nach dem allgemeinen Verf. (**95**. I. 214) in Form langer, kantharidengrüner Nadeln, F. 77°, mit den allgemeinen Eigenschaften der Verbb. dieser Gruppe gewonnen. — Aus diesem Indophenol wurde das *p-Äthyltoluchinon* nach der früher (**95**. I. 209) angegebenen Methode dargestellt, wl. in k. W., aus h. W. durch Abkühlen in gelben, glänzenden Tafeln, F. 55,3°, krystallisierend, ll. in Ä., aus welchem es in gelben Nadeln krystallisiert. Das entsprechende Hydrochinon krystallisiert in glänzenden Blättchen, F. 165°. Die Formel des Chinons ist die nebenstehende. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 897—98. 5/10.) HESSE.



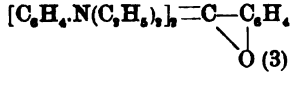
Carl Böttinger, *Über Sulfo-p-brombenzoësäuredichlorid.* Bei der Behandlung des Einwirkungsprod. von Phosphorpentachlorid auf das neutrale K-Salz der Sulfo-p-brombenzoësäure mit W. entsteht ein Gemisch des Dichlorids, $C_6H_3{<}^{SO_2Cl}_{COCl}$, mit dem durch Zers. hieraus entstehenden Monochlorid. Rein erhält man das Dichlorid, wenn man das scharf getrocknete K-Salz mit niedrig sd. Petroläther übergießt und die Mischung mit 2 Mol. PCl_5 auf dem Wasserbade erwärmt und durchschüttelt, wobei die Luftfeuchtigkeit auszuschließen ist. Die erhaltene Lsg. wird vom Chlorkalium abfiltriert, das Filtrat mit Ä. ausgeschüttelt und mit W. gewaschen. Das Dichlorid krystallisiert aus der äther. Lsg. in schön ausgebildeten Tafeln, F. 59°. Mit alkoh. NH_3 entsteht ein Ätheramid, F. 128°, u. eine Amidsäure, F. 262°, welche die Gruppe $CONH_2$ enthält, also eine Sulfons. ist, während die aus dem Monochlorid der Sulfo-p-brombenzoësäure erhaltene Verb., F. 229—230°, als Sulfamid, SO_2NH_2 anzusprechen ist. (Chem.-Ztg. **19**. 1684. 18/9.) MEYER.

Maurice Prud'homme, *Über die sulfonierten Farbstoffe, welche vom Triphenylmethan sich ableiten. Untersuchung des Patentblaues.* Vf. rekapituliert die früher mitgeteilten Rkk. (**95**. I. 41; II. 92) und kommt zu dem Resultat, daß dem Patentblau die Formel I. (A = $C_6H_4.N(C_2H_5)_2$) zukommt.

I.

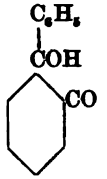


II.



Im zweiten Teil der Arbeit wird die Einw. von Natronlauge auf das Patentblau besprochen. Das dadurch entstehende farblose Prod., welches durch Kondensation von 2 OH-Gruppen entsteht, hat dann die Formel II. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 905—13. 5/10. Collegè de France. Lab. von M. SCHÜTZENBERGER.) HESSE.

E. Burcker, *Einwirkung von Camphersäureanhydrid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Bildung einer neuen Ketonsäure.* Außer den früher angegebenen Verbb. (**90**. II. 444; **94**. II. 589) bildet sich gegen Ende der Reaktion unter Entwicklung von CO eine in kleinen, weißen Krystallen krystallisierende, schwache S. $C_{15}H_{20}O_5$. Salze werden durch CO_2 zerlegt. Dargestellt wurden das NH_3-Salz, Ba-Salz (9 Mol. Krystallwasser), Ag-Salz. Die aus den Salzen regenerierte S. hat F. 135—137°, K_{100}. 320°, Molekulargewicht 224 (berechnet 232), ist rechtsdrehend, unl. in W., sll. in Eg., A., Ä., Chlf. — Äthylester, klinorhombische Krystalle. a : b : c = 1,3715 : 1 : 2,4290, F. 48—50°. — Methylester, ebenfalls klinorhombische Krystalle, F. 85—87°. — Vf. erteilt der neuen Ketons, nebenstehende Formel. Die schwach



sauren Eigenschaften erklären sich aus der benachbarten Stellung der OH-Gruppe zur Ketongruppe. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 901—4. 5/10.) HESSE.

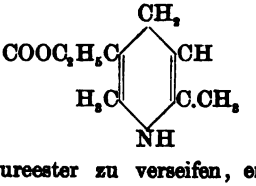
H. Löster, *Neuere Indigosynthesen.* Eine Zusammenstellung der bekannten Synthesen aus o-Nitroacetophenon (ENGLER), Monobromacetanilid (FLIMMER), Phenylglykokoll (HERRMANN) und der neuesten aus Monomethylanthranyls. (Aktiengesellschaft f. Anilinfabr., DRP. 79409; **95**. I. 983) und aus Äthylendianthranils. (Patentanmeldung von FRÄNKEL und SPIRO). (Ber. Österr. Ges. Förder. chem. Ind. **17**. 83 bis 85. Mai-Juni.) MUHLERT.

A. Angeli u. **E. Rimini**, *Über einige Bromderivate der Campherreihe.* (Gaz. chim. ital. **25**. II. 162—64. 18/9. [27/6.] Bologna. — **95**. I. 1145.) FROMM.

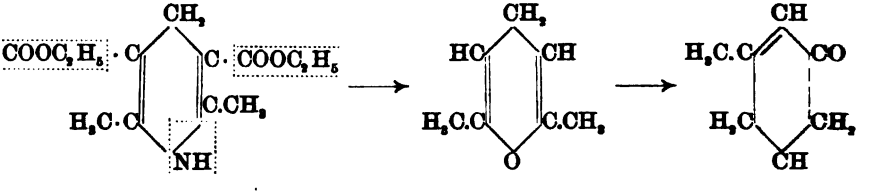
R. Schiff u. **P. Prosio**, *Über die Synthese von Pyridinderivaten durch die Einwirkung von Acetessigester auf Aldehyde in Gegenwart von Ammoniak.* Sowohl durch Eintropfen von alkohol. NH_3 in ein kaltes Gemenge von Acetessigester und Formaldehyd, als auch dadurch, daſs man gleiche Mol. Acetessigester u. alkoh. NH_3 über Nacht stehen läſst und dann mit einer stark salzsauren Formaldehydlsg. zusammenbringt, erhält man den von GRIESS und HARROW (**88**. 1332) beschriebenen und als Dihydrodicarbolutidinsäureester, F. 176—183°, angesprochenen Körper. Die schon von GRIESS und HARROW beobachtete Zers. dieses Esters durch kochende HCl verläuft zwar unter Bildung des *Dicarbolutidinsäureesters*, F. 72°, aber nicht nach der Gleichung:

$$C_{13}H_{19}NO_4 = C_{13}H_{17}NO_4 + H_2;$$

denn erstens entwickelt sich dabei nicht Wasserstoff, sondern CO_2 und Äthylchlorid und zweitens bleibt die Ausbeute an Dicarbolutidinsäureester unter 50% der berechneten Menge. Vff. finden denn auch in den alkal. Mutterlaugen des obigen Prod. noch eine neue Verb., den *2-Monocarbo-N-3-dihydro-1,5-dimethylpyridinsäureester*:



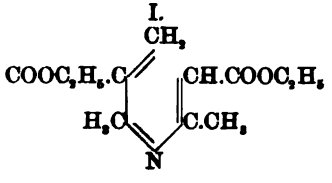
K. 235°, dessen Platinchloriddoppelsalz bei 140° schm. Aus diesem Ester wurde durch Verseifung das Chlorhydrat der freien S. und dessen Platinchloridverb., welche mit $2H_2O$ krystallisiert, dargestellt. Bei dem Versuche, den sogenannten Dihydrodicarbolutidinsäureester zu verseifen, entstehen zwei Produkte, ein Keton, welches nach dem Schema:



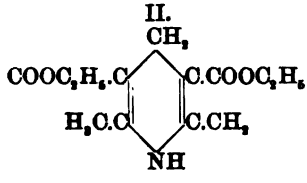
durch Spaltung und Umlagerung hervorgebracht wird und sich als das *Tetrahydroketotoluen* oder *3-Methyl-Δ_2-keto-R-hexen* von KNOEVENAGEL, K. 192—197°, erweist u. eine S., welche das Oxydationsprod. des Verseifungsprod. darstellt, die *Dicarbolutidinsäure* von sehr hohem F., welche identisch ist mit dem Verseifungsprod. des oben genannten Dicarbolutidinsäureesters. Daſs der sogen. Dihydrodicarbolutidinsäureester durch salpetrige S., Äthylnitrit, auch HNO_3 und Chroms. zu dem Dicarboester oxydiert wird, hat an sich nichts Auffallendes. Daſs dagegen durch kochende HCl eine solche Oxydation bewirkt wird, ist merkwürdig. Vff. finden hierfür die Erklärung durch das Studium der Einw. kalter HCl. In diesem Mittel l. sich der sogen. Di-

hydroester langsam; aus dieser Lsg. wird durch Soda eine Substanz, F. 71—72°, in Nadeln gefällt, welche sich beim Umkrystallisieren aus sd. A. in die oben beschriebene blätterige Modifikation des Dicarbonlutidinsäureesters verwandelt. Unterläßt man aber das Umkrystallisieren aus A. und wäscht das erhaltene Prod. mit W., so erhält man ein Isomeres, F. 58—60°, des sogen. Dihydroesters, welches Vff. vorläufig *Isodihydrocarbolutidinsäureester* nennen, u. welches mit salpetriger S. ein Nitrosoderivat, $(C_{13}H_{15}[NO]NO_4)_2.H_2O$, F. 52°, liefert. Durch Reduktion mit Zinnchlorür geht die Nitrosoverb. unter Entw. von NH_3 in die Verb. $(C_{13}H_{19}NO_4)H_2O$, F. 88°, über. Überläßt man den Isodihydroester der Einw. der Luft, so geht er in den Dicarbolutidinsäureester, F. 72°, über. Die drei Ester unterscheiden sich auch durch ihr Verhalten gegen Pikrins., mit welcher der sogen. Dihydroester eine Dunkelrotfärbung,

I.

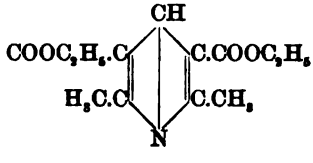


II.

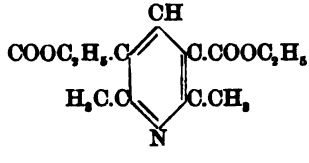


der Isodihydroester weder Färbung, noch Nd., der Dicarbolutidinsäureester einen krystallisierten Nd., F. 118—119°, liefert. Aus diesen Resultaten schließen Vff., daß die Rkk. zwischen Acetessigester, Formaldehyd und NH_3 zuerst das Prod I., F. 183°, liefern, welches seiner Konstitution nach nicht basisch ist und kein Nitrosoderivat liefert. Durch HCl wird das Prod. I. in das basische Prod. II., den Isodihydroester umgewandelt, welcher eine Imidgruppe besitzt und daher ein Nitrosoderivat liefert.

III.



IV.



Dieses Prod. II. wird schon durch den Sauerstoff der Luft oxydiert zu der in Nadeln krystallisierenden unbeständigen Verb. III., welche durch häufige Krystallisationen aus sd. A. in die stabile Verb. IV. übergeht. (Gaz. chim. ital. **25**. 65—90. 18/9. [14/6.] Pisa.) FROMM.

Daniel Knuttel, *Beiträge zur Kenntnis des Pyridinacetonchlorids.* Bei der Darstellung des Pyridinacetonchlorids nach DRESER empfiehlt Vf. zu kühlen; aus den Mutterlaugen kann über das Quecksilberchloriddoppelsalz, F. 120° (DRESER giebt 119° an), noch etwas Pyridinacetonchlorid gewonnen werden. Mit Kupferchlorid und Kadmiumchlorid gelingt es nicht, Doppelverbb. herzustellen. Bei der Dest. mit Soda wird das Additionsprod. unter Abspaltung von Pyridin zers. Mit Hydroxylamin erhält Vf. *Pyridinacetoximchlorid*, F. 182—184°, dessen Platinchloriddoppelsalz bei 204—205°, dessen Golddoppelsalz bei 144—145° schm. Alle Versuche, dieses Oxim umzulagern, schlugen fehl; durch Eg.-HCl wird es gespalten, durch Acetylchlorid bei zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade nicht verändert, bei fünfstündigem Erhitzen acetyliert. Die Platinverb. des Acetylprod. schm. bei 195—197°, die Goldverb. bei 140—141°. Durch Erhitzen mit überschüssigem Acetylchlorid im Rohr wird das Oxim nicht angegriffen. Essigsäureanhydrid spaltet das Oxim in seine Komponenten, ebenso Benzoylchlorid, Benzoësäureanhydrid, 25%ige und rauch. HCl. Durch Natriumamalgam sowohl in salzsaurer, wie in essigsaurer Lsg. wird das Oxim nicht

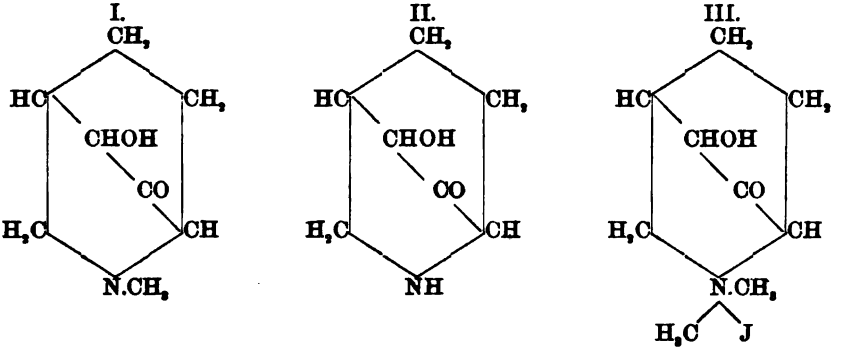
in ein Amin verwandelt, sondern gespalten und dann tiefgreifend zers. Auch Formamid wirkt auf das Oxim nur unter tiefgehender Spaltung. Durch feuchtes Silberoxyd wird das Pyridinacetoximchlorid in die freie Base verwandelt, die letztere wurde aber nicht isoliert. Pyridinacetonchlorid wird durch Silberoxyd tiefergreifend zers. Mit Phenylhydrazin bildet das Pyridinacetonchlorid in essigsaurer Lsg. ein Phenylhydrazid, F. 133—134°. — Durch Erhitzen des Pyridinacetonchlorids auf 200—300° wird dasselbe nicht umgelagert, die Einw. von Natrium und Natriumamalgam in schwach alkal. Lsg. verläuft nicht glatt und liefert keine greifbaren Prodd. — Die Einw. von Monochloraceton auf Piperidin in äther. Lsg. als auch auf Piperidinchlorhydrat bei 100—160° verlief resultatlos. In Bzl.-Lsg. vereinigen sich Piperidin und Monochloraceton zu einem Acetonylpiperidin, welches bereits von Störmer und Burkert beschrieben ist. — Piperin scheint sich nicht mit Monochloraceton zu verbinden; Methylpiperidin liefert dagegen ein Additionsprod., das *Methylpiperidinacetonchlorid*, dessen Platinverb. bei 197—198° schm. (Störmer und Burkert geben 218—219° an.) (Sep. v. Vf.; Inaug.-Diss. 1895. Marburg. Lab. von Prof. E. Schmidt.) Fromm

Walter Luboldt, *Beiträge zur Kenntnis des Scopolamins* (vgl. Ernst Schmidt, **94**. II. 952). Wird die durch Pottasche alkalisch gemachte Lsg. des bromwasserstoffsauren Scopolamins mit Chlf. ausgeschüttelt, das Chlf. verdunstet, der Rückstand in wenig Ä. aufgenommen und die äther. Lsg. mit der berechneten Menge W. versetzt, so kann man schöne Krystalle von *Scopolamin*, $C_{17}H_{21}NO_4 + H_2O$, F. 56°, gewinnen, für welche Vf. eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D = -14° 58'$ in W. und eine noch niedrigere in alkoh. Lsg. bestimmt. Während das Scopolamin bei längerer Berührung mit konz. H_2SO_4 in Scopolin und Atropas. gespalten wird, wird ihm bei kurzer Berührung mit konz. H_2SO_4 nur W. entzogen. Vf. isoliert aus dem Prod. die Verbb. $C_{34}H_{40}N_2O_7(HClAuCl_3)_2$ und $(C_{17}H_{19}NO_3HCl)_2PtCl_4$. Durch Spaltung mittels Barytwasser gewinnt Vf. aus dem Scopolamin das *Scopolin*, F. 109°, und stellt dessen Salze dar. Analysiert werden das Chlorhydrat, Jodhydrat, Sulfat und das mandelsaure Salz, F. 112°; konz. HJ ist bei 150—160° ohne Einw. auf Scopolin, ebensowenig konz. H_2SO_4 und Eg., nur findet bei der Einw. der letzteren Mittel teilweise Acetylierung statt. Durch Oxydation mit übermangansaurem Barium gewinnt Vf. aus dem Scopolin eine neue Base, das *Scopoligenin*, F. 205—206°, dessen Goldchloriddoppelsalz bei 235—236° schm., dessen Platinchloridverb. braunrote Krystalle bildet, dessen Nitrosoverb. bei 174—175° schmilzt, und welches sich mittels Jodmethyl wieder in Scopolinsalz überführen läfst. Demnach ist Scopoligenin eine sekundäre Base und Scopolin eine tertiäre Base, welche die Gruppe NCH_3 enthält. Ein Phenylhydrazid des Scopolins zu isolieren, gelang nicht. Durch Behandlung des Scopolins mit Jodmethyl erhält Vf. das schon von O. Hesse beschriebene Scopolinmethylammoniumjodid, hieraus das entsprechende Chlorid, hieraus die Goldchloridverb., F. 246°, und die Platinchloridverb. F. 238°. Durch Silberoxyd wird das Ammoniumjodid in *Methylscopolin*, K. 244°, übergeführt, dessen Gold- u. Platinchloride analysiert wurden; nebenbei bildet sich durch tiefgreifende Zers. Trimethylamin. Durch Behandlung des Methylscopolins mit Jodmethyl entsteht *Methylscopolinmethylammoniumjodid*, aus welchem das Chlorid, F. über 250°, die Goldchloridverb., F. 191°, und die Platinchloridverb., F. 243—244°, gewonnen werden. Die Zers. des Methylscopolinmethylammoniumjodides durch KOH verläuft zum Teil nach der Gleichung:

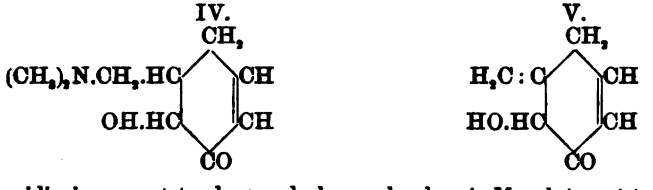
$$C_9H_{15}NO_2CH_3J + KOH = C_7H_8O_2 + N(CH_3)_3 + H_2O + KJ,$$

wenigstens kann Vf. Trimethylamin und eine Verb. isolieren, welche stickstofffrei ist und sich mit Phenylhydrazin verbindet und die daher als ein Keton angesprochen wird. — In Analogie zu der Tropinformel von Merling erteilt Vf. nach obigen Re-

sultaten dem Scopolin die Formel I., welche erklärt, daſs die Abspaltung von W. aus dieser Verb. nicht, wie bei dem Tropin gelingt; dem Scopoligenin käme dann



die Formel II. zu und dem Scopolinmethylammoniumjodid die Formel III., das Methylscopolin (IV.) wäre analog dem Methyltropin durch Aufspaltung des Pyridin-,



bezw. Piperidinringes entstanden und demnach als *Δ_3-Monoketooxytetrahydrobenzyldimethylamin* zu bezeichnen. Sein Ammoniumjodid zerfällt durch KOH in Trimethylamin und das Keton V. — Über Scopoleïne vergl. **95**. I. 61 u. 546 (Sep. von Vf. Inaug. Diss. 1895. Marburg. Pharm. Chem. Univ.-Inst. v. Prof. E. Schmidt.)

Fromm.

Oliviéro, *Untersuchung über das ätherische Öl der wilden Baldrianwurzel.* Das vom Vf. untersuchte Öl wurde durch Dest. der frischen Wurzel gewonnen, die Destillationswässer einer Portion mit frischer Wurzel destilliert, Öl abgehoben und das Destillationswasser mit $(NH_4)_2CO_3$ neutralisiert. In demselben befanden sich bedeutende Mengen freier Säuren, Ameisens., Essigs., Butters. und Valerians. Zur Neutralisation von 1 l des W. waren 8—10 g $(NH_4)_2CO_3$ nötig, die kultivierte, im Handel befindliche Wurzel liefert bei der Dest. weniger freie SS. Die freien SS. rühren von der Verseifung der im Baldrianöl befindlichen Ester des Borneols her, die ihrerseits durch Einw. der in der Pflanze sich bildenden SS. auf Terpene entstehen. Das im Jahre 1891 dargestellte Öl hatte D^0. 0,909 u. 0,912, $[\alpha]_D$ = —13° und —13,4°, das Öl der Ernte 1892 hatte D^0. 0,888, $[\alpha]_D$ = —8,48°. Die drei verschiedenen Öle wurden gemischt und mit 16%ig. alkoh. KOH verseift. Der alk. Lauge wurde mit Ä. ein kryst. Prod. entzogen (siehe unten). — Das durch Verseifen erhaltene Öl wurde fraktioniert, über 180° im Vakuum. In den ersten Destillaten wurden Links-Pinen, Links-Camphen und Links-Limonen nachgewiesen. Von den im Vakuum erhaltenen Fraktionen enthielten diejenigen vom K. 130—140° bedeutende Mengen Borneol, K. 213—214°, $[\alpha]_D$ = —36° bis —36,40°, daneben ein Terpineol, welches nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, aber durch Überführen in das Chlorhydrat charakterisiert wurde. Zwischen 160 u. 165° im Vakuum ging ein Sesquiterpen mit sehr schwacher Linksdrehung (—9,20°), zwischen 190 bis 200° ein Sesquiterpenhydrat über. Die alkoh. Funktion des letzteren wurde durch Darst. des Benzoësäureesters und des Chlorhydrats erwiesen.

Untersuchung eines krystallisierten Körpers. Zweiatomiger, dem Terpin isomerer Alkohol. Beim Behandeln des verseiften Öles mit W. und Ausschütteln der alk. Waschwässer mit Ä. wurde eine nach Behandlung mit Ä. und PAe. krystallisierende Verb. $C_{10}H_{20}O_2$ erhalten, F. 132°, $[\alpha]_D$ = 96°, l. in Ä., PAe., verd. A., wird durch HCl in der Kälte wenig angegriffen. In der Wärme wurde ein braunes, harziges Chlorhydrat, welches von dem aus Terpin erhaltenen verschieden ist, gewonnen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 917—26. 5/10. Lab. v. Prof. BOUCHARDAT.) HELLE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Bassenge, *Zur Herstellung keimfreien Trinkwassers durch Chlorkalk.* Von TRAUBE (**94**. I. 688) ist die Verwendung von Chlorkalk und die Entfernung des Überschusses desselben durch Natriumsulfit zur Sterilisierung von Trinkwasser in Anregung gebracht worden. KARLINSKI empfahl eine Kombination des chemischen Verf. nach TRAUBE mit einer Filtration, SICKENBERGER und KAUFMANN wiesen die Brauchbarkeit der TRAUBE'schen Methode auch bei mit Cholerabakterien infizierten W. nach u. benutzten, um nicht die Härte des W. zu erhöhen, Natriumhypochlorit. Vf. hat auf Veranlassung des Referenten die Prüfung des TRAUBE'schen Verf. aufgenommen, statt der festen Nährböden für diesen Zweck zuer Desinfektion des mit Typhus- u. Cholerakeime infizierten W. flüssige Nährböden neben den festen angewandt, und das träger wirkende Natriumsulfit durch das reichlich freies SO, enthaltende käufliche sogen. „doppelt schwefligsaure Calcium" ersetzt.

Das Resultat der Unterss. war, daſs ein sehr stark mit pathogenen Bakterien verunreinigtes W. (Spreewasser, Kanalwasser) durch einen Zusatz von einer 0,01% aktives Chlor enthaltenden Chlorkalkmenge pro Liter innerhalb 10 Min. keimfrei gemacht werden kann. Bei längerer Einwirkungsdauer vermindert sich die dazu nötige Chlormenge entsprechend, z. B. bei 2 Stdn. auf 0,0108 g pro Liter. Das zur Desinfektion nicht verbrauchte Chlor, bez. Hypochlorit kann durch Calciumdisulfit schnell reduziert werden, wodurch eine geringe Menge Calciumsulfat als Nd. entsteht. Das so behandelte W. ist unschädlich, bekommt keinerlei Beigeschmack und gewinnt an Härte. Es kann längere Zeit hindurch genossen werden, ohne irgend welchen Einfluſs auf den Organismus auszuüben, da es durch die angegebene chemische Behandlung keine anderen Bestandteile bekommt, als in den meisten natürlichen zum Trinken gebrauchten Wässern schon vorhanden sind. Die Prüfung, ob alles überschüssige Chlor entfernt ist, wurde durch Geschmack, Geruch u. Jodzinklsg. geprüft; sie kann durch die Sinneswahrnehmungen allein rasch und sicher erfolgen. Dieses Verfahren, auf chemischem Wege sicher keimfreies Trinkwasser herzustellen, ist ein sehr einfaches und hat für bestimmte Verhältnisse (Expeditionen in den Tropen, Versorgung von Fluſsfahrzeugen, für die Armee u. dgl. m.) eine hervorragende praktische Bedeutung. (Z. Hyg. **20**. 227—44. 16/8. [14/6.] Inst. f. Infektionskrankh. Berlin.) PROSKAUER.

Arthur Dräer, *Das Pregelwasser oberhalb, innerhalb und unterhalb Königsberg in bakteriologischer und chemischer Beziehung, sowie hinsichtlich seiner Brauchbarkeit als Leitungswasser, nebst einigen Bemerkungen über die Selbstreinigung der Flüsse und über die Einleitung von Abwässern in Fluſsläufe.* Die Unterss. gipfeln in folgenden Schluſssätzen: Das Pregelwasser oberhalb der Stadt Königsberg, etwa von Palmberg ab, erleidet keine Verunreinigung durch Rückstau von Abwässern der Stadt. Der Kochsalzgehalt des Pregelwassers zu den verschiedensten Zeiten beweist, daſs Haffwasser unter keinen Umständen bis in die Stadt hineingetrieben werden kann. Es steht deshalb nichts entgegen, das W. aus dem Pregel oberhalb Königsberg unter den nötigen Vorsichtsmaſsregeln zu entnehmen und durch rationell an-

gelegte und betriebene Filter zu reinigen, um es zur Speisung einer Wasserleitung zu benutzen. Dagegen sind die Verunreinigungen, welche der Pregel durch die Stadt Königsberg erfährt, recht beträchtliche, u. noch gröfser sind sie unterhalb der Stadt durch Fabrikwässer, Abfälle von Schiffen, Speichern etc.

Eine Selbstreinigung des Pregels findet bis zu seiner Mündung bei Holstein in nur geringem Mafse statt, die dort eintretende Verminderung der Keimzahl ist zum gröfsten Teil auf Verd. des Pregelwassers durch das keimarme Haffw. zurückzuführen.

Vf. konstatiert unter Heranziehung der Litteratur, dafs sich schablonenmäfsige Gesetze für die Selbstreinigung der Flüsse nicht aufstellen lassen, sondern dafs dieselbe in allen Fällen verschieden verläuft, abhängig von einer ganzen Menge äufserer Einflüsse.

Um Wasserproben für seine Unterss. aus verschiedenen Tiefen zu schöpfen, bediente sich Vf. eines von ESMARCH angegebenen Schöpfapparates. Derselbe besteht aus einem Bleicylinder, welcher einen kleinen sterilisierten ERLENMEYER'schen Kolben trägt und mit einem starken Drahtbügel versehen ist; letzterer enthält an seinem oberen Teile eine Öffnung zum Durchtritt eines Fadens. Den Verschlufs des Kolbens bewerkstelligt ein ziemlich schwerer Bleistempel, den unten eine grofse mit Watte ausgepolsterte Gummikappe umgiebt. An dem Verschlufs ist ein langer, oben durch die Öffnung des Drahtbügels laufender Faden zum Lüften und Herablassen angebracht. Ein seitliches Verschieben des Verschlusses wird durch einen starken, den Bleistempel umfassenden Draht mit seitlichen Führungscylindern verhindert. Der ganze App. wird gehalten an einer starken, oben am Bügel befestigten Leine. Bei Benutzung desselben wird die Gummikappe des Verschlusses mit 1‰ Sublimatlsg., darauf mit absol. A. abgerieben und schliefslich mit sterilem Wasser abgespült, das sterilisierte Kölbchen in den Bleicylinder gebracht und nach Entfernung des Wattebausches sofort mit dem Verschlusse versehen. (Z. Hyg. **20**. 323—57. Hyg. Inst. Königsberg i. Pr.) PROSKAUER.

Davids, *Untersuchungen über den Bakteriengehalt des Flufsbodens in verschiedener Tiefe.* Von den gewachsenen Bodenschichten weifs man, dafs dieselben, sofern sie aus Sand mit gut filtrierenden Eigenschaften bestehen, die von der Erdoberfläche her eindringenden Keime zurückzuhalten vermögen, so dafs der Untergrund schon hart unter der umgewühlten oder aufgeschütteten oberflächlichen Schicht keimfrei ist. Dagegen ist über die Filtrationskraft des Flufsbodens bisher noch keine Unters. angestellt worden. Vf. bediente sich zu diesen Unterss. eines Ventilbohrers, der aus einem eisernen Hohlgestänge besteht, dessen einzelne Teile je 1 m lang sind, 2 cm Durchmesser haben u. durch Schraubengewinde verbunden werden. Das untere Ende des Bohrers trägt eine aus Stahl gefertigte konische Bohrspitze, deren gröfster Durchmesser 4 cm beträgt, ein doppeltes Bohrgewinde und einen ausgebohrten Hohlraum mit nach unten gerichteter konischer Öffnung besitzt. In dem Hohlgestänge befindet sich ein etwa 7 mm starkes eisernes Gestänge, dessen Teile ebenfalls 1 m lang sind und aneinander geschraubt werden können. Dieses Gestänge endet ebenfalls in einer konischen Spitze, welche genau in die in der Bohrspitze befindliche Öffnung eingeschliffen ist und diese absolut wasserdicht abschliefst. Das innere feste Gestänge wird durch eine am Handgriff befindliche Schraube in dieser Stellung festgehalten. Zur Entnahme der Bodenprobe versenkt man den Bohrer in geschlossenem Zustande bis zu derjenigen Tiefe, aus der man die Probe wünscht. Man hebt dann das innere Gestänge um etwa 10 cm u. bohrt den Bohrer nunmehr ebensoviel tiefer. Der in der Bohrspitze befindliche Hohlraum hat sich dabei mit dem zu untersuchenden Boden angefüllt. Das innere Gestänge wird dann wieder so weit gesenkt, dafs die konische Öffnung völlig geschlossen ist, worauf man den Bohrer hebt Das Keimfreimachen des Bohrers führt man durch Abspülen mit sterilisiertem W. und Ab-

trocknenlassen, Abreiben des festen Gestänges mit sterilisierten Tüchern u. Ausglühen des untersten Teiles über einer Spiritusflamme aus. Die Verss. wurden sowohl mit Bodenproben unter dem Spreebette, u. zwar diese mittels eines gewöhnlichen Ventilbohrers, als auch unter der Schwentine bei Kiel mit dem obigen Bohrer ausgeführt. Die dabei entnommenen Bodenproben wurden, in Eisbehälter verpackt, erst nach mehrstündigem Stehen untersucht. Zur Kontrolle entnahm Vf. auch noch Bodenproben am Ufer des Flusses.

Die Unterss. zeigten, dafs der Flufsboden in bezug auf den Bakteriengehalt in verschiedener Tiefe sich ähnlich verhält, wie der nicht vom W. bedeckte Uferboden. Die Zahl der Keime nimmt mit zunehmender Tiefe ab. Er unterscheidet sich jedoch von diesem dadurch, dafs auch bis zur Tiefe von 7 m eine absolute Keimfreiheit nicht gefunden wurde. Nur eine aus 4 m stammende Probe des Flufsbodens, die aus feinem, hellgrauem Sand bestand, war keimfrei. Auch die Abnahme der Keime ist in den gröfseren Tiefen eine besonders starke; durchschnittlich beginnt die bedeutende Verringerung derselben mit 3 m Tiefe. Jedenfalls kann man aber, wie von vielen Seiten behauptet wird, u. was für die Anlage von Trinkwasserbrunnen von Bedeutung ist, nicht mit Sicherheit darauf rechnen, schon in einer Tiefe von 4 m fast überall einen keimfreien gewachsenen Boden zu finden. (Es mufs in der That ein stark umgewühlter oder schon bearbeiteter Boden sein, der in 4 m Tiefe noch keine gewachsenen Untergrundschichten besitzt. D. Ref.) Nach Vf. soll die Abnahme der Keime nicht allein von der Tiefe der Bodenschichten, sondern auch wesentlich von der Art derselben abhängig sein; es will ihm scheinen, dafs trotz gröfserer Tiefe diejenigen Bodenschichten einen höheren Keimgehalt haben, in denen man einen gröfseren Gehalt an Nährmaterial vermuten darf. So fand derselbe in der $1^3/_4$ m tiefen Moorschicht unter der Schwentine 51 600 Keime, während die 1 u. 2 m tiefen Flufsbodenschichten derselben Stelle, die aus mehr sandigen Bodenarten bestanden, nur 7380 u. 5000 Keime in 1 ccm enthielten. Ebenso enthielt die 5 u. 6 m tiefe Moorbodenerde noch 340, bezw. 30 Keime in 1 ccm, wogegen die 4 m tiefe Sandschicht keimfrei war. (Hierbei ist nicht das Nachsickern des Flufswassers in das Bohrloch berücksichtigt worden.) Die die Gelatine verflüssigenden Arten nahmen mit zunehmender Tiefe besonders ab. Der Wurzelbacillus wurde nur bis 4 m Tiefe beobachtet; Schimmelpilze kamen nur in den Proben von 4—6 m Tiefe vereinzelt vor. Hauptsächlich fanden sich in den 5—7 m tiefen Bodenschichten nicht verflüssigende, farbstoffbildende Arten vor. (Arch. Hyg. **24**. 213—27. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

A. Lübbert, *Über die freiwillige Eisenausscheidung aus Grundwasser und eine Enteisenungsmethode für Kesselbrunnen.* Vf. schildert bei dem von ihm untersuchten Wasser den Vorgang der Eisenausscheidung beim Stehen an der Luft anders, als von anderen Autoren, die sich mit der Frage beschäftigt haben, angegeben wird (PIEFKE, **91**. I. 591; PROSKAUER, **91**. II. 393, u. B. FISCHER, **93**. I. 702). Das vom Vf. für die Unterss. benutzte W. bewahrte in den tieferen Schichten vor der Hand unverändert das bald erreichte Maximum der Opaleszenz, und seine Oberfläche färbte sich intensiv rotbraun. Flocken ausgeschiedenen Eisenoxydhydrates senken sich zu Boden, die Fl. wird mehr und mehr getrübt, und bald ist eine Differenzierung der anfänglich so auffallenden, von der Oberfläche ausgehenden Ausscheidungszone nicht mehr möglich. „Es eignen sich für diese Verss. am besten Wässer mit hohem Eisengehalt“ (20—30 mg Fe im Liter). Unter Sedimentierung des Eisenoxydhydrates klärt sich die ganze Fl., und höchstens auf der Oberfläche erhalten sich einige irisierende Häutchen der Eisenverb. (Da Wässer mit dem angegebenen hohen Eisengehalte als sehr selten bezeichnet werden müssen, so kann man sich nicht wundern, dafs eine Ausscheidung des Eisens, wie sie Vf. beschreibt, bisher noch nicht veröffentlicht worden ist. Das gewöhnlich in unserer norddeutschen Tiefebene vorhandene

eisenhaltige Grundwasser verhält sich ganz anders beim Stehen an der Luft. Es wäre sehr wünschenswert, zu wissen, welches die sonstige chemische Beschaffenheit des W. war, mit dem Vf. seine Unterss. angestellt hat. D. Ref.) Nach Vf. trat jene initiale, die ganze Fl. schnell durchsetzende, durch Eisenoxydation bedingte Opaleszenz schon zu einer Zeit selbst in den tiefsten Schichten des W. auf, ehe, der Erfahrung u. dem Vers. entsprechend, der Luftsauerstoff in nötiger Weise absorbiert sein konnte, so daſs nur der im W. schon ursprünglich vorhandene Sauerstoff auf das gel. Eisenoxydul gewirkt haben konnte. Hiermit stellt sich die Frage, warum jener Sauerstoff nicht schon im Erdboden zur Wirkung kam, bezw. wie es möglich ist, daſs eisenoxydulhaltiges Grundwasser freien Sauerstoff enthalten kann. Der Vf. kommt auf Grund seiner Verss. zu dem Schlusse, daſs eine zur Wassermasse in Relation stehende bestimmte Menge CO_2 nötig ist, um die Oxydation des gelösten Eisens zu verhindern. Erhöhung der CO_2-Spannung war im stande, selbst bei sehr reichlichem Luft-, bezw. Sauerstoffgehalte der über dem W. stehenden Atmosphäre, die Eisenausscheidung zu verhindern. Umgekehrt war es möglich, durch Verminderung der CO_2-Spannung in der Atmosphäre den Eisenausfall zu beschleunigen; daher wirkte der Luftsauerstoff um so schneller, je mehr für die Bindung der vorhandenen CO_2 gesorgt wurde.

Vf. hält daher die Entfernung der CO_2 aus dem W. für die Enteisenung von Bedeutung, wobei derselbe sich aber leicht aus der Litteratur hätte überzeugen müssen, daſs er mit einem Grundwasser gearbeitet hat, daſs einen abnorm hohen Eisengehalt und demgemäſs auch ganz andere chemische Eigenschaften besessen hatte, als die Grundwässer unserer Gegend sonst besitzen, und daſs daher seine Beobachtungen eben nur für Wasser mit dieser Beschaffenheit zutreffen, also nicht verallgemeinert werden können. Bei dem Grundwasser, wie es in der Regel bei uns gefunden wird, hat der CO_2-Gehalt auf die Eisenabscheidung nur einen geringen Einfluſs. Durch Eintragen von CO_2-bindenden Körpern (Eisenoxydhydrat, Holzkohle, Sand, Cellulose) wird um so rascher die Enteisenung bewirkt, je intensiver der Körper Kohlens. bindet. Am wirksamsten erwies sich jedesmal das Eisenoxydhydrat, es folgt die Holzkohle, der Feinsand und schlieſslich die Cellulose. Vf. bringt daher die Angabe Piefke's (l. c.), daſs ein Eisenoxydhydratüberzug des Koks im Piefke'schen Rieseler die Eisenausscheidung begünstige, mit der CO_2-bindenden Kraft des Oxydhydrates in Zusammenhang. (Wie sich in den Enteisenungsanlagen gröſserer Wasserwerke gezeigt hat, bestätigt sich diese Hypothese Piefke's nicht. Man hat daher bereits begonnen, den Koks aus den Rieselern zu entfernen, und hat letztere mit Ziegelsteinen in geeigneter Lagerung ausgefüllt. In einem Wasserwerk zeigte sich sogar der auf dem Koks abgesetzte Eisenoxydhydratschlamm der Enteisenung hinderlich, weshalb man daselbst von Zeit zu Zeit die Füllung herausnimmt u. mit Salzs. wäscht.) Vf. berichtet ferner über eine Beobachtung, die man an eisenhaltigen Grundwässern unserer Gegend ebenfalls noch nicht gemacht hat, und die wohl auf die von diesen abweichende Beschaffenheit des vom Vf. benutzten W. mit zurückzuführen ist. Vf. beobachtete nämlich beim längeren Stehen ein Wiederauflösen des gebildeten Ferrihydrates, das er mit der Wirkung von Mikroorganismen vorläufig in Verb. bringt.

Vf. empfiehlt zur Enteisenung des Wassers von der von ihm beschriebenen Beschaffenheit das Verf. von Steckel. Nach demselben wird der Brunnen aus porösen Ziegeln in zwei konzentrischen Kreisen aufgemauert, so daſs zwischen beiden Cylindermänteln ein Zwischenraum von 10 cm erhalten bleibt; letzterer wird mit gelöschtem und an der Luft getrocknetem Kalk ausgefüllt bis über das Niveau des höchsten Grundwasserstandes. Auch die Brunnensohle wird etwa 10 cm hoch mit solchen Kalkstücken bedeckt und über diese wieder Sand geschichtet. Solche Vorrichtungen sind vornehmlich für Kesselbrunnen geeignet. Die Härte des W. wird dadurch nur wenig vermehrt. (Z. Hyg. **20**. 397—411. Hyg. Inst. Breslau.) Proskauer.

Emil Gotschlich, *Die hygienische Bedeutung des Hausschwammes.* Die Fr
ob dem Hausschwamm krankheitserregende Eigenschaften zukommen, ist eine
Vf. hat nach einer Übersicht der bisherigen Litteratur darüber Versuche mitge
welche diese Frage erforschen sollten. Ein gesundheitsschädlicher Einfluſs des H
schwammes auf den menschlichen oder tierischen Körper wäre in zweierlei W
denkbar, nämlich entweder durch toxische Einw. des Mycels, der Sporen oder
Stoffwechselprodd., oder aber durch parasitische Existenz des Pilzes im Organ
Tierverss. über die Wirkung der intensiv riechenden Ausdünstungen des lebenden
des in Fäulnis begriffenen Hausschwammes, sowie von wss. Extrakten desselben, ebe
direkte Fütterungsvers., Sporeninhalationen und Sporeninjektionen, zeigten, daſs d
Hausschwamm sowohl jede spez. toxische, als auch parasitär-infektiöse Wirkung
den Organismus fehlt. Dieser dem Holz so gefährliche Pilz ist für den Men
ganz harmlos. Vf. will damit aber nicht etwa behaupten, daſs das Auftreten
Hausschwammes in bewohnten Räumen ganz gleichgiltig sei u. nicht bekämpft w
den soll. Ganz abgesehen von dem materiellen Schaden, der durch die Zerst
des Holzwerkes u. die häufigen Reparaturen bewirkt wird, ist das Auftreten des H
schwammes auch stets als ein hygienisch bedenkliches Symptom einer übermä
Feuchtigkeit der Wände und der Luft aufzufassen, abgesehen von den Belästig
durch das Auftreten übler Gerüche in solchen infizierten Räumen.

Die Verss. über die Lebensbedingungen des Hausschwammes haben überdies
zeigt, daſs derselbe schon bei einer Temperatur von 30—35° in kurzer Zeit ab
und zu keiner Entw. fähig ist, womit die Möglichkeit einer parasitischen Exi
desselben im Tierkörper völlig ausgeschlossen ist. (Z. Hyg. **20**. 502—14. Bre
Hyg. Institut.) PROSKAUER

Medizinische Chemie.

Arthur Nicolaier, *Über die therapeutische Verwendung des Urotropins* (H
methylentetramin). Den Namen Urotropin hat Vf. dem Hexamethylentet
wegen seiner Eigenschaft gegeben, nach Gebrauch den Harn zu verändern.
Verb. wird von Erwachsenen in Dosen bis zu 6 g pro Tag ohne unangenehme Ne
wirkungen vertragen; unter ihrem Einflusse wird die Diurese vermehrt u. die A
scheidung von Harnsäure-, bezw. Uratsedimenten verhindert. Letzteres muſs
Wirkung des Mittels auf die Harns. und ihre Salze gedeutet werden. Nach Vf.
das Mittel für die Behandlung harnsaurer Steine geeignet. Der Harn verliert
harnsäurelösende Eigenschaft, sobald das Urotropin ausgeschieden ist, und g
selbst nach dem Gebrauch kleiner Dosen Urotropin mit Bromwasser ebenso
eine wss. Lösung von Urotropin einen orangegelben Nd., das Dibromid desse
das Präparat tritt demnach in den Harn über, und dieser Übergang vollzieht
in kurzer Zeit, denn schon $^1/_4$ Stunde nach der Darreichung ist es im Harn n
weisbar. Nach dem Aussetzen desselben zeigt der Urin noch eine gewisse Zeit,
abhängig von der Gabe ist, die Rk., diese verschwindet aber selbst nach 1 g be
in ca. 24 Stunden.

Die Beobachtung, daſs nach Anwendung des Urotropins der Harn bei 37° C.
Entw. von Mikroorganismen, wie z. B. der Bakterien der ammoniakal. Harngär
und des Bakterium coli zu hemmen vermag, veranlaſste den Vf., die Verb.
bei bakteriellen Erkrankungen der Harnwege therapeutisch zu verwerten (Cystiti
Die Verhinderung der ammoniakalischen Harngärung in der Blase trat schon b
kleinen Tagesdosen von 0,5—1,5 g ein. Weitere Mitteilungen folgen. (Dtsch. m
Wchschr. **21**. 541—43. Göttingen.) PROSKAUER

M. Tichomiroff, *Über die Fällung von Toxalbuminen durch Nucleïnsäure.* Nucleïns. fällt in mit Essigs. angesäuerten Lgg. von Ricin, Tetanusgift, Diphtheriegift Ndd., welche die Wirkungen der betreffenden Gifte zeigen. Nicht gefällt wurden Streptococcusgift, Gift faulenden Fleisches und Choleragift. (Ztschr. Physiol. Chem. **21**. 90—96. 25/7. [22/6.] Berlin. Chem. Abtlg. des physiol. Instituts.) SIEGFRIED.

Joseph Crajkowski, *Über die Mikroorganismen im Blute von Scarlatinakranken. Ein Beitrag zur Kenntnis der Ätiologie der Scarlatina.* Vf. beschreibt Blutunterss. von 13 Scharlachkindern (darunter 2 ohne Beteiligung von Scharlachdiphtherie), wobei ohne Ausnahme immer ein und derselbe Diplokokkus gefunden wurde. Er tritt am häufigsten vereinzelt auf, manchmal zu zweien in einer Reihe, indem er eine kurze Kette bildet. Die Kokken haben eine ovale Gestalt, färben sich sehr schwach und werden durch GRAM'sche Lg. entfärbt. Auf Gelatine ist ihr Wachstum nur schwach, schwächer jedoch noch auf anderen festen Nährsubstraten; am geeignetsten hierzu sind die flüssigen Nährböden. Auf eiweifshaltiger Bouillon bilden sie einen gelb-weifslichen leichten Nd., gegen Kaninchen sind sie nicht pathogen, wohl aber gegen Mäuse. Ob die Mikroorganismen zur Ätiologie des Scharlachs in einer Beziehung stehen, läfst Vf. noch dahingestellt sein. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. [Abtlg. I.] 116—19. [Mai.] Sosnowiec.) PROSKAUER.

E. Gotschlich und **J. Weigang**, *Über die Beziehungen zwischen Virulenz und Individuenzahl einer Cholerakultur.* Die Verss. sind vornehmlich angestellt worden, um die Richtigkeit der von GRUBER und WIENER (**93**. I. 48) aufgestellten Sätze für die Ätiologie und Verbreitungsweise der Cholera zu prüfen. Die Verfasser kommen zu dem Schlusse, dafs innerhalb einer und derselben Kultur die Virulenz jedes einzelnen lebenden Individuums stets eine konstante Gröfse ist. Die Virulenz der Kultur ist eine Resultante der Wirkungen der einzelnen Individuen, ihre Änderungen mit dem Alter der Kultur sind lediglich auf quantitative Differenzen in der Zahl der lebenden Vibrionen, nicht auf qualitative Änderungen der einzelnen Bazillen selbst zurückzuführen. Hiermit fallen auch alle Folgerungen weg, die GRUBER und WIENER für die Ätiologie und Verbreitung, besonders für eine sehr geringe Kontagiosität der Cholera ziehen zu können glaubten. (Z. Hyg. 376—96. Hyg. Inst. Breslau.) PROSKAUER.

Sobernheim, *Untersuchungen über die spezifische Bedeutung der Choleraimmunität.* Die Verss. bilden im Grofsen u. Ganzen eine Bestätigung der R. PFEIFFER'schen Angaben (**93**. II. 91.; **94**. I. 1084; II. 338; **95**. I. 609) u. eine Widerlegung der gegenteiligen Mitteilungen Anderer (**94**. II. 1001; **95**. I. 291). Für die Laboratoriumscholera der Meerschweinchen kann man es demnach als sicher gelten lassen, dafs es nur bei Vorbehandlung mit Cholerakulturen gelingt, über Wochen u. Monate sich erstreckende Immunität gegen die intraperitoneale Cholerainfektion zu erzielen und den Tierkörper zur Produktion von Choleraschutzstoffen (Antitoxinen) zu befähigen. Der Impfschutz, welcher vermittels anderer Bakterienarten gegen Cholera geschaffen wird, erlischt nach relativ kurzer Zeit (14 Tagen) und läfst eine Schutzwirkung des Blutes gegenüber der Cholerainfekion nur in dem gleichen Mafse hervortreten, wie sie auch dem Blute unbehandelter Tiere eigen ist. In diesem Sinne ist neben einem allgemein, auf verschiedene Weise zu erzeugenden Impfschutz auch eine echte, durch ganz spezifische Eigenschaften charakterisierte Choleraimmunität zu unterscheiden. Die Immunisierung, sowohl mit Cholerakulturen, wie mit Choleraserum, bewirkt die Entstehung baktericider Substanzen, deren ganz spezifischer Charakter durch die von PFEIFFER angegebene Methode innerhalb des Tierkörpers festzustellen ist. Die auf dem Prinzip der spezifischen Serumwirkung beruhende PFEIFFER'sche Rk. scheint sich in der That als ein vorzügliches differentialdiagnosti-

sches Mittel zur Trennung der KOCH'schen Vibrionen von cholerähnlichen Arten zu bewähren. (Z. Hyg. **20**. 438—88. Hyg. Lab. Marburg und Halle.) PROSKAUER.

Emil Gotschlich, *Choleraähnliche Vibrionen bei schweren einheimischen Brechdurchfällen.* Das klinische Bild der einheimischen schweren Brechdurchfälle ist häufig von demjenigen, welches bei Cholera asiatica auftritt, kaum zu unterscheiden. Hier hat die bakteriologische Unters. bis jetzt allein in allen Fällen die sichere Diagnose und Unterscheidung ergeben; ihr Resultat fand stets eine volle Bestätigung durch das epidemiologische Verhalten der Fälle. In der Regel findet man bei einheimischen Brechdurchfällen im Originalpräparat Bakterien verschiedenster Art und Größe, darunter häufig in überwiegender Zahl, manchmal fast in Reinkultur plumpe gerade Stäbchen von der Art des Bacterium coli, zuweilen auch vereinzelte dünne Vibrionen, wie man sie auch im Zahnschleim antrifft. Häufig züchtet man durch die Peptonwasservorkultur Vibrionen heraus, die mit Cholerabazillen mehr oder minder große Ähnlichkeit haben. Vf. beschreibt derartige Vibrionen, die sich aber entweder durch das Aussehen ihrer Gelatinekolonien, oder durch ihre Nichtpathogenität, bezw. das Ausbleiben der PFEIFFER'schen Serumrk. oder durch den Mangel an Cholerarotrk. von den echten Vibrionen der Cholera unterschieden. (Z. Hyg. **20**. 488—501. Breslau. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

G. und H. Krüss, *Eine neue Methode der quantitativen Spektralanalyse.* Es kann hier nur das Grundprinzip des neuen Verfahrens wiedergegeben werden. Die mathematische Entwicklung, sowie die Beschreibung des App. kann im Auszuge nicht mit der nötigen Klarheit dargestellt werden. — Während bei den bisherigen Methoden der quantitativen Spektralanalyse die Dicke der durchstrahlten Schicht konstant gemacht, die übrigbleibende Lichtstärke gemessen und unter Einführung des Extinktionskoeffizienten die Analyse berechnet wurde, wird bei dem neuen App. die Einführung des Extinktionskoeffizienten vermieden, welcher nach Ansicht der Autoren „ein schwieriger, der Anschauung nur schwer zugänglicher Begriff" ist, weil man zu seiner Gewinnung die Herbeiführung einer Lichtschwächung auf $^1/_{10}$ der ursprünglichen Lichtstärke voraussetzt, also eigentlich die Dicke der durchstrahlten Schicht variabel machen müßte, anstatt dessen aber die Dicke konstant gleich der Einheit macht und den nunmehr natürlich von dem Werte $^1/_{10}$ verschiedenen Betrag der übrigbleibenden Lichtstärke mißt. Die Eliminierung des Extinktionskoeffizienten geschieht nun bei dem neuen App. in der Weise, daß durch die Konstruktion das Helligkeitsverhältnis 1 : 10 in beiden zur Beobachtung kommenden Hälften des Spektrums hergestellt ist, und daß man das Licht, welches die helle Hälfte des Spektrums beleuchtet, durch die zu untersuchende Lsg. gehen läßt, deren Schichthöhe so hergestellt wird, daß in beiden Hälften Gleichheit der Helligkeit herrscht. Es ist dann bei zwei verschieden konzentrierten Lsgg. desselben Körpers in derselben Lösungsflüssigkeit Schichtendicke u. Konzentration einander umgekehrt proportional. (Z. Anorg. Ch. **10**. 31—43. 18/9. [13/6.].) MEYER.

B. Neumann, *Welche elektrolytischen Methoden sind in der analytischen Praxis mit Vorteil verwendbar.* (Forts. zu S. 802.) Sb ist nur aus Lsg. in Na_2S niederzuschlagen, da die aus salzsaurer Lsg. erhaltene Fällung explosiv ist, und aus weinsaurer Lsg. das Sb zu langsam abgeschieden wird. Anzuwenden sind 1—2 Amp., dabei darf bei einem Gehalt der Lsg. von 50—70% k. gesättigter Na_2S-Lösung die Spannung von 1,5—3 Volt schwanken. Die Fällung geht gleich gut bei gewöhnlicher, wie bei erhöhter Temperatur, in letzterem Falle schneller von statten; bei 60 bis 80° werden in $1^1/_2$—2 Stdn. 0,3—0,4 g Sb abgeschieden. Polysulfide, z. B. aus

Schmelzen herrührend, verhindern die Fällung; man oxydiert dann den überschüssig. S durch H_2O_2 und l. den Rückstand in Na_2S. Sb läßt sich elektrolytisch bequem von Sn trennen, da letzteres erst nach starker Verd. der Na_2S-Lsg. fällt. As wird vom Sb vorher durch Ausziehen der Sulfide mit kohlensaurem Ammon oder durch Verflüchtigen als $AsCl_3$ getrennt oder in As_2O_5 übergeführt, wodurch elektrolytische Abscheidung unmöglich wird. — Sn wird für die Praxis nur aus Ammonsulfosalz-Lsg. niedergeschlagen. Liegt es in Na_2S-Lsg. vor, aus der es auch nach starkem Verdünnen nur unvollständig fällt, so wird zur Umwandlung derselben in Ammonsulfosäure die Fl. mit 20—25 g $(NH_4)_2SO_4$ 10—15 Min. gekocht. Man elektrolysiert mit 1—2 Amp, und 3,3—4 Volt, vorteilhaft bei 50—60°.

Als Stromquellen sind nur Akkumulatoren und die GÜLCHER'sche Thermosäule verwendbar. Als Kathoden sind Platinschalen, sowie die cylinder- oder kegelförmigen Bleche gleichwertig. Zur Aufnahme größerer Mengen der Ndd., besonders für PbO_2 und Sb ist eine mattierte Kathodenoberfläche zu nehmen. (Ztschr. Elektrotechn. u. Elektrochemie **1895**. 269—72.) SCHMITZ-DUMONT.

D. A. Kreider, *Quantitative Bestimmung von Perchloraten.* Es werden zunächst eine Anzahl vergeblicher Verss. beschrieben, wobei $KClO_4$ mit KJ u. sirupöser H_3PO_4 erhitzt, mit KJ und Metaphosphors. oder mit $AlCl_3NaCl$ geschm. wurde, um aus dem frei werdenden J, bezw. Cl das Perchlorat zu bestimmen. Die Ermittelung des Perchlorats wurde schließlich dadurch erreicht, daß der O desselben zu NO geleitet wurde, welches sich über einer konz. HJ-Lsg. befand; die sich bildende N_2O_3 machte J in dieser Lsg. frei, aus dessen Menge der zugeleitete O und somit das Perchlorat sich berechnen ließ. Vf. brachte das Perchlorat (0,1—0,2 g) in ein Platinschiffchen, überdeckte es darin mit einem trockenen Gemisch gleicher Teile Na_2CO_3 und K_2CO_3, um ein gleichmäßiges, ruhiges Schmelzen zu bewirken, und führte das Schiffchen in eine 10—12 cm lange Verbrennungsröhre ein. Das eine Ende derselben war lang ausgezogen und an einen mit Kalilauge gefüllten Gasrezipienten angeschlossen. Das andere Ende des Verbrennungsrohres wurde mit einem durchbohrten, ein Glasrohr tragenden Gummistopfen verschlossen und mit einem CO_2-App. verbunden. Die CO_2 wurde in einem KIPP'schen App. aus Marmor mit verd., durch Kochen und Zusatz von Cu_2Cl_2 von O befreiter HCl entwickelt, durch eine Lsg. von J in KJ zur Entfernung eines Gehaltes an reduzierendem Gas und hierauf durch eine KJ-Lsg. gewaschen. Sobald alle Luft aus dem App. durch CO_2 entfernt, wurde die Substanz im Schiffchen bis zu ruhigem Schmelzfluß erhitzt und durch CO_2 der O vollständig in den Rezipienten übergetrieben. Als Gefäß, in dem die Rk. von O, NO und HJ vorgenommen wurde, diente eine Kugelröhre, deren Kugel 100 ccm faßte, u. deren beide Rohransätze, etwa 5 u. 20 cm lang, nahe der Kugel einen Glashahn besaßen. Mit einer Wasserluftpumpe wurde dieselbe teilweise evakuiert, ein genügendes Volum einer mit HCl versetzten KJ-Lsg. in sie eingesaugt und hierauf durch O-freie CO_2 alle Luft aus ihr entfernt. Nun wurde wieder evakuiert und 10 ccm NO zutreten gelassen. Der kürzere Rohransatz, mit luftfreiem W. gefüllt, wurde mit dem Gasrezipienten verbunden u. O langsam aus diesem in die Kugelröhre übergeführt, wobei durch beständiges Schütteln derselben die Rk. beschleunigt und Bildung von HNO_2 verhütet wurde. Nach Beendigung dieses Prozesses wurde der mit dem Rezipienten verbundene Ansatz der Kugelröhre von anhaftender KOH-Lauge gereinigt, mit ausgekochtem Wasser gefüllt und mit einem Trichter verbunden, in den eine gesättigte $NaHCO_3$-Lsg. gegeben wurde. Der andere gleichfalls mit ausgekochtem W. gefüllte Rohransatz wurde in einen mit genügender Menge $NaHCO_3$-Lsg. beschickten Erlenmeyerkolben gestellt, u. der an ihm befindliche Hahn geöffnet. Durch das partielle Vakuum in der Kugel wurde die $NaHCO_3$-Lsg. eingesaugt, HCl neutralisiert und durch die frei werdende CO_2 die Fl. aus der Kugel herausgetrieben, ohne daß die

saure Fl. vor der Neutralisation mit Luft in Berührung gekommen u. dadurch eine weitere Menge J frei geworden wäre. Durch Öffnen des oberen Hahnes wurde dann aus dem Trichter die Lsg. in die Kugel gebracht und damit die letzten Reste der J-Lsg. in den Kolben gespült. Ein Überschuſs an $^1/_{10}$ N.-As_2O_3-Lsg. wurde zugefügt und der Überschuſs mit J-Lsg. zurückgemessen. NO wurde in einem KIPP'schen App. aus Cu und verd. HNO_3 (1 : 1) entwickelt, wobei zu schnellerer Gasentw. der App. durch Einstellen in h. W. erwärmt wurde. Zur Reinigung passierte das Gas eine saure KJ-Lsg. und hierauf KOH-Lsg. Die so gefundenen Werte differierten von den berechneten bei Anwendung von 0,1—0,2 g $KClO_4$ um 0,0003 g. Nach diesem Verf. läſst sich auch jeder freie O bestimmen. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] **1**. 287—97. Kent. Chem. Lab. Yale College.) SCHMITZ-DUMONT.

J. Brand, *Zum Nachweis von Fluor im Biere.* Verfasser prüfte die Methoden von HEFELMANN und MANN (**95**. I. 1081) und NIVIÈRE und HUBERT (Seite 251) und entschied sich für eine Kombination beider, indem er 100 ccm Bier mit Ammoniumcarbonatlsg. schwach alk. machte, aufkochte und mit 2—3 ccm ca. 10%iger $CaCl_2$-Lsg. fällte. Nach ca. 5 Min. langem Kochen wird filtriert, der Nd. ganz wenig ausgewaschen, getrocknet, für sich in einem 20—25 ccm fassenden Platintiegel verascht und mit 1 ccm konz. H_2SO_4 übergossen. Der Tiegel wird mit einem Uhrglas bedeckt, das einen guten Ätzgrund erhält, und während des ca. einstünd. Erhitzens auf nahezu Siedetemperatur über kleiner Flamme gut mit Eisstückchen zu kühlen ist. Das Schmelzwasser wird mit einem Baumwollendocht abgehebert. Das Verf. gestattet noch sehr gut, 1 g Fluorammonium in 1 hl Bier nachzuweisen. Vf. will mit Hilfe einer mit bestimmten Mengen von Fluor hergestellten Skala von Ätzungen durch Vergleich quantitative Bestimmungen ausführen können. (Z. ges. Brauw. **18**. 317—19. 27/9. München. Wissensch. Stat. f. Brauerei.) HARPCKE.

Olav Steen, *Vergleichung der verschiedenen Methoden zur quantitativen Trennung des Wismuts und Bleies.* Methode von ULLGREEN. Das Bi wird aus der essigsauren Lsg. beider Metalle durch metallisches Blei ausgefällt und dann in Oxyd übergeführt. Die Methode giebt keine brauchbaren Resultate. Wenig besser fallen dieselben bei der auf demselben Prinzipe beruhenden Methode von PATÉRA aus. Die Methode von ROSE, nach welcher das Blei als Sulfat, das Wismut als basisches Chlorid bestimmt wird, leidet an dem Fehler, daſs in dem Filtrat vom Bi-Nd. sich eine Spur Pb findet, giebt aber trotzdem ziemlich genaue Resultate. Die Bestimmung des Pb als Chlorid, des Bi als basisches Chlorid bezeichnet ROSE selbst als unzuverlässig; die Resultate waren dementsprechend ungenau. Dasselbe gilt von ROSE's Vorschlag, aus der Lsg. der Nitrate beider Metalle das Bi mit Bariumcarbonat auszufällen. Die Trennung der Sulfide im Chlorstrome nach AUG. VOGEL führte zu schwankenden und ziemlich ungenauen Ergebnissen. Bei der Prüfung der Methode von FRESENIUS, welcher das Bi als Sulfid, das Pb als Sulfat bestimmt, wurden nur dann gute Resultate erzielt, wenn weniger Bi als Pb vorhanden war. Dasselbe gilt von der von AUG. VOGEL vorgeschlagenen Verbesserung dieser Methode. Nach LÖWE bestimmt man das Pb als Sulfid oder Sulfat, das Bi als basisches Nitrat. Die Methode besitzt den groſsen Vorteil, daſs das Bi zuerst abgeschieden wird, so daſs die Bleibestimmung nicht durch die Bildung von basischem Bi-Salz gestört wird. Die erzielten Resultate sind zufriedenstellend. Die elektrolytische Trennung nach CLASSEN ergab für Blei zu hohe, für Bi zu niedrige Resultate. Die Ausfällung des Bi als basisch essigsaures Salz nach HERZOG ergab keine brauchbaren Zahlen. Dagegen bewährte sich die Methode von JANNASCH, nach welcher man die beiden Sulfide im Bromdampfstrome trennt. (Z. Anorg. Ch. **1895**. 530—35. 15/9. Berlin. Techn. Hochsch.) MEYER.

G. Cavallero, *Ein neues Azotometer mit Anwendung von Natriumhypobromit als Reagens.* Das Azotometer besteht aus einem Gläschen *A*, in dem die Einw. des Hypobromits mit den N-Verbindungen des Harns erfolgt, und welches mit dem Zuleitungsrohr *B* für das Reagens und dem Ableitungsrohr *C* für den frei gemachten N kommuniziert. Der letztere sammelt sich im Meſsapparate *F* an. *B* ist eine in $^1/_{10}$ ccm geteilte Bürette von 25 ccm Inhalt. Damit das in *A* entwickelte Gas nicht in dem Verbindungsrohr *i* von *A* mit *B* aufsteigen kann, ist die Einrichtung der Figur *M* getroffen, welche aus der Zeichnung leicht verstanden werden kann. Das Gasableitungsrohr *C* ist annähernd eine Kapillare, das Meſsrohr ist U-förmig gebogen, sein rechter Schenkel setzt sich noch eine Strecke weit nach unten fort, während der linke kürzere Schenkel *G* von einer graduierten Bürette von verschieden groſsem Inhalt gebildet wird. Der rechte Schenkel, vom gleichen Kaliber wie die Bürette, läuft in einen Gummischlauch *f* aus, der eine MOHR'sche Klemme *b* und das Röhrchen *g* trägt. Die Verb. zwischen den beiden Schenkeln dieses U-förmigen Rohres ist eine bewegliche und geschieht durch eines der Löcher des Stopfens *m* hindurch, der das untere Ende des mit W. gefüllten Rohres *E* verschlieſst. Letzteres enthält ein Thermometer *J*. Das Zersetzungsgefäſs *A* befindet sich im Kühlglase *H*.

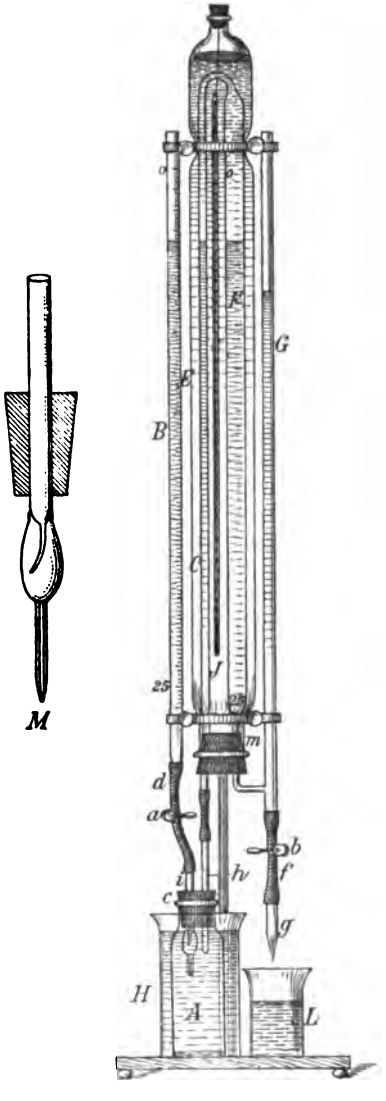


Fig. 70.

Zum Gebrauche wird *E* mit W. von Zimmertemperatur und das U-förmige Rohr mit ausgekochtem W. bis zum Teilstriche 0,5 oder 1 ccm gefüllt. *A* wird mit 1 bis 2ccm Harn u. nach dem Wiedereinstellen der Wassersäulen in *F* mit 6 ccm Hypobromitlsg. beschickt und geschüttelt. Der das W. verdrängende N sammelt sich im Meſsrohr an, worauf die Wiedereinstellung der W.-Niveaus durch Öffnen des Hahnes *f* geschieht. Man bringt *A* in das mit W. gefüllte Gefäſs *H* behufs Temperaturausgleiches und liest das Gasvolum, sobald sich konstant eingestellt hat, an der Teilung ab. Um das Gasvolum bei einer konstanten Temperatur u. einem konstanten Druck zu bestimmen, hat Vf. die Gewichte von 1 ccm N auf 1 l Harn berechnet zwischen 10—30° C. und 725—755 mm B. tabellarisch wiedergegeben. Der Apparat wird von der Firma ZAMBELLI & Co in Turin angefertigt. (Dtsch. med. Wchschr. **21**. 548—50. Turin.) PROSKAUER.

H. Neubauer, *Über Phosphorsäurebestimmung nach der Molybdänmethode.* Als Nachtrag zu seinen früheren Publikationen über das gleiche Thema bemerkt Vf., dafs die von ihm angegebene Methode der Phosphorsäurebestimmung (**93**. II. 494) insofern einer Berichtigung bedarf, als die Gröfse der vorgeschlagenen und graphisch dargestellten Korrektion des Analysenbefundes nur dann mit der Wahrheit übereinstimmt, wenn man nicht mehr als 0,27 g $Mg_2P_2O_7$ zur Wägung zu bringen hat. Vf. stellt die betreffenden Korrektionswerte richtig. Zur Erlangung ganz einwandfreier Resultate empfiehlt jedoch Vf., besonders bei gröfseren Phosphorsäuremengen, die direkte Bestimmung der flüchtigen Phosphors. mit Hilfe eines mit dünnem Magnesiumoxydüberzug versehenen Tiegeldeckels (s. l. c.). Aus den folgenden Ausführungen des Vfs. soll nur hervorgehoben werden, dafs eine Prüfung seiner Methode durch den Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen ergeben hat, dafs dieselbe die älteren Methoden (Fresenius, Wagner, Märcker) an Genauigkeit übertrifft. Vf. glaubt andererseits, dafs man auch mit letzteren richtige Resultate erhalten kann, wenn man durch längere Übung über eine gewisse Routine der Handhabung verfügt, welche eine Kompensation der Fehlerquellen bewirkt.

Zum Schlufs hebt Vf. noch einmal die Punkte hervor, auf die bei Ausführung seiner Methode das gröfste Gewicht zu legen ist. (Z. Anorg. Ch. **10**. 60—65. 18/9. [6/8.] Breslau. Agrikulturchem. Versuchsstat.) Meyer.

Max Gruber, *Die Methoden des Nachweises von Mutterkorn in Mehl und Brot.* Vf. zeigt, dafs die Ansicht vieler Autoren irrig sei, welche behaupten, dafs sich auf mkr. Wege geringe Beimengungen von Mutterkorn in Mehl und Brot nicht mehr nachweisen lassen. Er fand ferner die Vogel'sche Probe empfindlicher, als z. B. Lehmann angiebt, denn bereits bei Ggw. von 0,2% im Mehle war eine Rotfärbung des salzs. A. erkennbar und bei Vergleichung mit reinem Mehle selbst noch bei 0,1% Mutterkorngehalte Spuren einer rötlichen Verfärbung wahrnehmbar. Trotzdem ist diese Rk. als keine entscheidende zu bezeichnen, insbesondere ist die so häufig vorkommende Verunreinigung des Mehles mit Wicken oder die Ggw. von Wicken und Kornrade oder die Ggw. schwärzeren Roggen die Ursache einer Färbung, die die Rk. undeutlich machen kann. In diesem Falle giebt die spektroskopische Unters. der rotgefärbten Fl. sehr wertvolle Aufschlusse. Nach dem kolorimetrischen Verf. von E. Hoffmann lassen sich 0,1—5% Mutterkorn abschätzen.

Für den Nachweis des Mutterkornes im Brote sind alle diese Farbenrkk. unbrauchbar. Von den Methoden für die mkr. Unters. auf Mutterkorn in Mehl u. Brot dürfte die Steenbusch'sche (**82**. 60) die empfehlenswerteste sein, dagegen die Methode Petri's (**79**. 367) die am wenigsten praktische. Vf. verteilt einige Milligramme Mehl oder einige Brotkrümelchen in einigen Tropfen W. auf dem Objektträger, legt ein Deckglas darauf u. erhitzt über der Flamme bis zum Aufkochen. Die Stärke ist dadurch genügend verquollen, um eine ungestörte Betrachtung der Formelemente zu gestatten. Bei geringem Mutterkorngehalte durchmustert man das Präparat zunächst bei 100—120facher Vergrößerung, wobei die Mutterkornpartikelchen durch ihre starke Lichtbrechung, durch ihre Färbung und durch ihren eigentümlichen, gekerbten Kontur auffallen. Findet man derartig aussehende verdächtige Teilchen, so untersucht man sie bei 300—400facher Vergrößerung. Das Scheinparenchym des Sklerotiums mit seinen dicht an einander gelagerten, verschlungenen, mit einander verwachsenen, mit Fett erfüllten Hyphen ist unverkennbar. (Arch. Hyg. **24**. 228 bis 235. Hyg. Inst. Wien.) Progkauer.

Gerhard Lange, *Quantitative Bestimmung der Cellulose.* Auf Grund der Beobachtung von Hoppe-Seyler, dafs Cellulose beim Schmelzen mit Alkalien bis zu 200° nicht merkbar angegriffen wird, hat der Vf. früher (**90**. I. 837) eine Methode zur Bestimmung der Cellulose vorgeschlagen. Die Ausführung der Methode läfst

sich noch vereinfachen. Man bringt 5—10 g der zu untersuchenden Substanz, die nur, wenn sie sehr fettreich ist, vorher entfettet werden muſs, mit dem dreifachen Gewicht Ätzkali u. etwa 20 ccm W. in einen Porzellantiegel von etwa 65 mm Höhe, erhitzt unter Umrühren im Ölbade nicht über 180°, erhält nach beendeter Rk. bei aufgelegtem Deckel die Temperatur noch etwa eine Stunde auf 175—180°, läſst auf 75—80° abkühlen, verd. mit ca. 75 ccm h. W., läſst erkalten, säuert mit Schwefels. an, macht mit Natronlauge schwach alk. und zentrifugiert die Masse. Es wird hierdurch ermöglicht, die Fl. klar von dem Nd., der nur aus Cellulose besteht, abzugieſsen. Dann verteilt man den Nd. mit h. W., zentrifugiert nochmals, bringt auf ein gewogenes Filter, wäscht mit h. W., A. und Ä. aus, wägt, verascht u. zieht das Gewicht der Asche ab. (Z. Angew. Ch. **1895**. 561—63. Hannover.) BODLÄNDER.

Schwarz, *Margarinefabrikation und Nachweis der Margarine in der Butter.* Das aus Rindstalg ausgeschmolzene Oleomargarin kam ursprünglich mit einem F. 20—22° in den Handel, während jetzt Rohmargarine F. 29—38° besitzt. Um diesem Fett Butterkonsistenz zu geben, wird ihm für die besseren Sorten Erdnuſs- und Sesamöl, für die geringeren Baumwollsamenöl beigemengt. Bezüglich der Unters. von Butter enthält der Vortrag nichts Neues. (Z. Angew. Ch. **1895**. 591—92. [9/2.*] Hannover.) BODLÄNDER.

L. Lewin und **W. Rosenstein**, *Untersuchungen über die Häminprobe.* Diese Mitteilungen sollen die Bedingungen der Häminrk. klarer legen, als sie bis jetzt trotz der groſsen forensischen Bedeutung derselben sind. I. Die Methoden der Hämindarstellung. Vf. führt die von den verschiedenen Autoren angegebenen Verff. zur Darst. von Häminkrystallen, welche teilweise wesentlich untereinander differieren, in einer Tabelle an, in betreff deren auf das Original verwiesen werden muſs. — II. Das Nichteintreten der Häminreaktion. Nach Erwärmen des Blutes bis zum K. läſst sich aus ihm Hämin gewinnen, aber nicht, wenn das Blut bis zur Trockne verdampft war. Hingegen kann man nach KATAYAMA u. HAMMERL Blut ohne Schaden für die Häminrk. bis 140° erhitzen, nicht aber über 142°. Da kochender Eg. die Krystalle in statu nascendi wieder zerstört, darf bei der Häminrk. selbst nicht zu stark erhitzt werden. Fäulnis hindert nicht die Entstehung der Häminkrystalle. Blut, welches mit Eisenrost gemischt ist, soll keine Häminrk. geben, ebenso nicht solches, das längere Zeit mit Oxals., Ameisens., Milchs., Citronens. in Berührung gewesen ist. Hingegen ist die Behauptung, daſs aus Blutflecken, die mit Seifenwasser gewaschen, und aus Blut, das mit Fett gemischt war, keine Häminkrystalle zu erhalten seien, falsch. — III. Wesen und Erkennung des Hämins. Hämin, salzsaures Hämatin, krystallisiert, gleichviel, ob es aus Menschen oder Tierblut dargestellt ist, in denselben Krystallen, meist rhombischen Tafeln. Nur aus der Krystallform darf die Diagnose auf Blut nicht gestellt werden, vielmehr müssen die Krystalle gefärbt sein, da farblose Häminkrystalle nicht vorkommen.

IV. Eigene Untersuchungen über den Einfluſs chemischer Blutveränderung auf den Ausfall der Häminprobe. A. Blutfarbstoff verändernde Stoffe. Häminkrystalle wurden erhalten aus: Kohlenoxydhämoglobin, Sulfohämoglobin (nicht jedoch, wenn dieses in Fäulnis übergegangen ist), Methämoglobin, nicht aus Hämochromogen und Hämatoporphyrin. Hämatinhaltiges Blut verhielt sich verschieden, je nach den Mitteln, mit denen das Hämatin gebildet war; die Rk. trat ein, wenn zum Blute gefügt waren: Natronlauge, Ammonium, Kaliumcarbonat, Ameisens., Oxals., Essigs., Monochloressigs., Milchs., Caprins., Butters., Öls., Pikrins., Cyankalium; die Rk. blieb aus, wenn zum Blute gesetzt waren: Salzs., Salpeters., Jods., Jod, Brom, Kaliumchlorat.

B. Bluteiweiſs verändernde Substanzen. Verschiedene Eisenpräparate hinderten die Häminprobe, und zwar Ferrum pulveratum, Ferrum reductum, basisches Eisen-

acetat, Ferrum oxychloratum, Eisenchlorid u. Rost. Nicht hinderlich waren: Ferrum citricum fusum, Ferrum carbonicum saccharatum, Ferrum oxydatum saccharatum, Ferrum jodatum. Ferner blieb die Häminrk. aus, wenn das Blut vermischt wurde mit: Plumbum aceticum, Sublimat, Silbernitrat, Ätzkalk; sie trat ein bei Ggw. von Kupfersulfat.

C. Physikalisch und mechanisch wirkende Mittel. Aus Blut, welches mit Tierkohle oder Sand vermischt oder auf eine Thonplatte dünn aufgestrichen war, konnten keine Häminkrystalle dargestellt werden, während der Auszug der Sandblutmasse mit Eg. nach dem Eindampfen solche lieferte. (Virchow's Arch. **142**. 134—63. Berlin. Pharmakol. Labor. von Prof. Lewin.) Siegfried.

Technische Chemie.

J. Hargreaves, *Die Hargreaves-Bird'sche elektrolytische Zelle.* (Vgl. **94**. I. 1039; **94**. II. 500 u. 501.) Über die Darst. von Alkali, bezw. Alkalicarbonat aus Alkalichlorid wird angegeben, dafs im Fabrikbetrieb mit dem App. 80 und mehr Prozente Stromausbeute bei 97% Reinheit des Prod., im Laboratorium sogar 92% Ausbeute und 99,90% Reinheit erhalten wurden. Von der Kathodenabteilung dringt bei Carbonatdarst. kein CO_2 in den Anodenraum; das in diesem letzteren entstehende Gas besteht aus 97,5% Cl, H, O und einer Spur CO_2, welche von der Kohlenanode herrührt. Je nach Textur des Diaphragmas sind 3—3,5 Volt erforderlich. Der Salzverlust in der Anodenabteilung wird ersetzt dadurch, dafs die Fl. beständig nach einem mit Salz gefüllten Kessel zirkuliert. Die Ansammlung von Chlorat oder Hypochlorit in der Anodenflüssigkeit ist sehr gering und ohne Einfluſs auf den Betrieb; in der Kathodenabteilung findet sich weder Chlorat, noch Hypochlorit. (Elektrochem. Ztschr. **2**. 153—54.) Schmitz-Dumont.

Ch. v. Hahn, *Die Elektrometallurgie des Aluminiums in Amerika.* Es werden die maschinellen Einrichtungen sowie die elektr. Kraftübertragung vom Niagara in die Arbeiteräume der Pittsburg Reduction Company beschrieben. Hervorzuheben ist, dafs die Transformatoren im Gegensatz zu den bisher üblichen nicht in Öl isoliert sind, trotzdem ist die auf 7000 Volt geprüfte Isolation zwischen primärer und sekundärer Wicklung sowie zwischen den Wicklungen und dem Gestell eine äuſserst sichere. Der Energieverlust vom Eintritt des als Zweiphasenstrom vom Niagara zugeleiteten Stromes in den Transformator bis zum Gleichstromschaltbrett soll $5^1/_2$% nicht übersteigen. Die Gesellschaft arbeitet nach dem Patent von Ch. Hall; eine Mischung von Kryolith, Flufsspat und Fluoraluminium, welche mit der Temperatur steigende elektrische Leitfähigkeit zeigt, befindet sich in einem gufseisernen, mit Kohle ausgelegten Gefäfs; die negative Elektrode besteht aus Kohle, die positive aus Cu. In das durch Elektrizität geschmolzene Gemisch wird Al_2O_3 eingetragen. 50% Al werden gewonnen. Die Werke der Gebrüder Cowles in Lockeport fabrizieren nur Al-Bronzen, 2—3 t täglich. Die Aluminium Company of Milwaukee elektrolysiert Kryolith. (Ztschr. f. Elektrotechnik **1895**. 473; Elektrochem. Ztschr. **2**. 163.) Schmitz-Dumont.

Richard Lorenz, *Über die Umwandlung von Chlor in Salzsäure.* Vf. macht darauf aufmerksam, dafs bei dem in der Technik sich anbahnenden Umschwung zu gunsten elektrolytischer Prozesse Chlor immer massenhafter als Nebenprod. gewonnen werden wird. Andererseits wird die Leblanc-Sodaindustrie, die Hauptproduzentin von Chlor u. Salzs., immer mehr von der Ammoniaksodaindustrie verdrängt, welche bisher Salzs. als Nebenprod. nicht liefern kann. Es könnte daher der Fall eintreten, dafs die Deckung des Bedarfes an Salzs. Schwierigkeiten bereiten könnte. Der Ge-

danke liegt daher nahe, das elektrolytisch entwickelte Chlor wiederum in Salzsäure überzuführen. — Bekannt ist die Zers. von Chlorwasser im Lichte:

$$2Cl_2 + 2H_2O = 4HCl + O_2.$$

Dieser Prozeſs ist umkehrbar (Einw. von Sauerstoff auf Salzsäuregas beim Deaconprozeſs); er verläuft jedoch quantitativ in der angedeuteten Richtung, wenn man den entstehenden Sauerstoff aus dem Reaktionssystem entfernt. Dies geschieht vollkommen dadurch, daſs man Chlor gemischt mit Wasserdämpfen durch ein mit Koks oder grobkörniger Holzkohle beschicktes Porzellanrohr streichen läſst, welches auf schwache Rotglut erhitzt wird. Der Sauerstoff wird dabei als Kohlenoxyd gebunden, und die Rk. verläuft quantitativ nach der Gleichung:

$$2Cl + H_2O + C = 2HCl + CO.$$

Sie vollzieht sich mit solcher Vollkommenheit, daſs man aus dem lebhaft aus dem Porzellanrohr ausströmenden Dampfstrahl von feuchtem Chlorwasserstoff selbst mit Jodkaliumstärkepapier keine Rk. auf Cl erhalten kann.

Daſs sich der im Kleinen ausgeführte Prozeſs leicht in die Praxis übertragen läſst, ist ohne weiteres anzunehmen. (Z. Anorg. Ch. **10**. 74—77. 18/9. [9/7.] Göttingen. Univ.-Lab.) MEYER.

G. Oddo u. E. Manzella, *Untersuchungen über die Phänomene beim Erhärten der Cemente.* Vff. schütteln die Cemente vor und nach der Erhärtung mit titrierter Potaschelsg. Nach dem Schütteln wird die Alkalinität der filtrierten Lsg. (Totalalkalinität der Lsg.) und die Alkalinität der mit Chlorbarium von Carbonaten befreiten Lsg. (Alkalinität der Cemente) bestimmt. Auf diese Weise vergleichen Vff. deutsche, französische und italienische Cemente, Cemente, welche langsam, u. solche, welche rasch erhärten. (Gaz. chim. ital. **25**. II. 113—127. 18/9. [15/6.] Palermo. Chem. Univ.-Institut.) FROMM.

Julius Altschul, *Über die Einwirkung von Schwefel auf ungesättigte Fettkörper.* Vf. zeigt an der Hand der vorliegenden Litteratur, daſs die Einw. des Schwefels auf die Fette und Öle noch wenig bearbeitet ist. Besonders gilt das von derjenigen Reaktionsphase, welche bei niedrigeren Temperaturen, ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff, verläuft, wobei nach der herrschenden Auffassung eine einfache Lsg. des Schwefels in dem betreffenden Öle anzunehmen ist. In dieser Beziehung besteht aber ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Verhalten der Derivate gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffreihen. Während erstere, wie z. B. Stearinsäure, bei Temperaturen, welche den F. wenig übersteigen, durch Schwefel nicht angegriffen werden, sondern erst bei viel stärkerem Erhitzen unter Entw. von Schwefelwasserstoff reagieren, werden letztere, z. B. Ölsäure, Leinöl, Mohnöl, Ricinusöl, Rüböl etc., bei Temperaturen zwischen 120 und 160° ohne H_2S-Entw. in geschwefelte Verbb. übergeführt, welche bei geeigneter Verseifung Salze von echten Schwefelfettsäuren geben. Da bei diesem Vorgange H_2S nicht auftritt, Substitution also ausgeschlossen ist, hält Vf. den Beweis für erbracht, daſs die entstandenen Verbb. nur Additionsprodd. von Schwefel und den ungesättigten Fettkörpern sein können. — Das Resultat der Verseifung der bei niederer Temperatur erhaltenen Schwefelöle hängt nun ganz von der dabei eingehaltenen Temperatur ab. Bei höherer Temperatur in alkoh. Lsg. wird, wie auch HENRIQUES beim Rüböl fand, Schwefel eliminiert und schwefelarme oder schwefelfreie Fettsäure gebildet; bei gewöhnlicher Temperatur dagegen erhält man die vom Vf. als Thiosapole bezeichneten Schwefelseifen, z. B. bei der Öls.:

$$C_{18}H_{34}O_2 + S = C_{18}H_{34}SO_2.$$
$$C_{18}H_{34}SO_2 + NaOH = C_{18}H_{34}SO_2Na + H_2O.$$

Dieser Prozefs wird technisch im gröfseren Mafsstabe ausgeübt. Das Handelsprod. ist frei von Ätz- und Schwefelalkali; beim Erhitzen auf 180—200° entweicht H_2S, indem der addierte Schwefel zur Substitution gelangt. — Die Addition des Schwefels ist vollkommen vergleichbar der des Sauerstoffes, welche bekanntlich schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht. Hierfür spricht vor allem die Thatsache, dafs die Schwefeladditionsprodd., ebenso wie die oxydierten Öle mit geringen Chlorschwefelmengen feste Kondensationsprodd. geben, welche den aus oxydierten Ölen, bez. Rohölen hergestellten „Factis" in jeder Weise gleichen.

Komplizierter als bei den einfachen Ölss. gestaltet sich die Einw. des Schwefels auf die Fette. Bei diesen scheint je nach der Temperatur mit der Addition eine Strukturveränderung Hand in Hand zu gehen, welche, vielleicht in einer Verkettung verschiedener Fettmoleküle durch Schwefel besteht. (Z. Angew. Ch. **1895**. 535—42. 15/9. Dresden.) MEYER.

Aug. Karasek, *Über die Erzeugung von Azofarben in der Faser*. Vf. giebt einen historischen Überblick über die Entwickelung dieses Industriezweiges. Den ersten Vers. machte READ HOLLIDAY im Jahre 1880, indem er Baumwolle mit Naphtol imprägnierte u. die Farbe mit einer Diazoverb. (von Anilin, Toluidin etc., Naphtylamin u. Amidoazobenzol) bei Ggw. von Alkali entwickelte. Allmählich bildete sich erst das heutige Verf. der Erzeugung von „Eisfarben" heraus, welches darin besteht, dafs man die Baumwolle mit Naphtolnatrium klotzt, trocknet und durch die mit essigsaurem Natron versetzte Lsg. eines Diazokörpers hindurchzieht. Am meisten verwendet wird das Rot aus Paranitranilin u. β-Naphtol, welches sich durch schöne Nüance und durch grofse Licht- und Waschechtheit auszeichnet, aufserdem noch das Bordeaux aus α-Naphtylamin u. β-Naphtol u. das Braun aus Benzidin u. β-Naphtol. Ein Blau erhält man aus Dianisidin und β-Naphtol, doch mufs dasselbe, um eine volle Nüance und genügende Lichtechtheit zu erhalten, durch Kupfervitriol passiert werden. Ein anderes Verf., Azofarbstoffe auf der Faser zu erzeugen, besteht umgekehrt darin, dafs man eine NH_2-haltige (diazotierbare) Substanz auf der Faser befestigt, diazotiert und dann in der Lsg. eines Phenols oder Amins die Farbe entwickelt. Angewandt wurde das Verf. zuerst von SIMPSON und SPILLER 1882 bei ihren sog. „Ingrainfarben". Primulin, die Sulfos. einer Base aus der Gruppe des Dehydrothiotoluidins, wird im alk. Bade auf Baumwolle aufgefärbt, durch ein angesäuertes Nitritbad gezogen u. z. B. mit β-Naphtol zu einem schönen Rot entwickelt. Neuerdings wurde dies Verf. besonders von CASSELLA zu hoher Vollendung gebracht in der Erzeugung der sog. Diaminfarben. Besondere Erwähnung verdient hier das Diaminschwarz, welches erhalten wird, indem man Baumwolle zunächst im alk. Bade mit dem Azofarbstoff aus Tetrazodiphenylchlorid und γ-Amidonaphtolsulfos. färbt, durch ein angesäuertes Nitritbad zieht und mit β-Naphtol etc. entwickelt. (Ber. Österr. Ges. Förder. chem. Ind. **17**. 79—83. Mai-Juni [27/4.*].) MUHLERT.

Richard Kissling, *Die angebliche Verschlechterung des Petroleums*. Der Vf. sucht die Behauptungen von KOHLMANN, dafs der Entflammungspunkt des Petroleums in den letzten 12 Jahren stetig herabgegangen sei, dadurch zu entkräften, dafs er aus KOHLMANN's Tabellen feststellt, welcher Prozentsatz der untersuchten Proben einen niedrigeren Test als 21° besitzt, u. welcher einen zwischen 21 u. 26° liegenden Test. Der höchste Prozentgehalt der Proben unter 21° ist von 1886, der niedrigste von 1889, 1891, 1893, den höchsten Prozentgehalt der Proben von 21—26° weist das Jahr 1894 auf. Würde KOHLMANN's Vorschlag, den Test auf 37,5° zu erhöhen, angenommen werden, so würde eine wesentliche Verteuerung des Petroleums eintreten. (Vgl. S. 667.) (Z. Angew. Ch. **1895**. 563—64.) BODLÄNDER.

Schlufs der Redaktion: den 22. Okt. 1895.

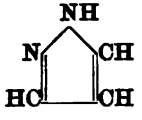
Chemisches Central-Blatt.

1895 Band II. Nr. 20. 13. November.

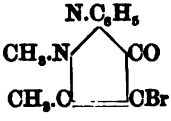
Organische Chemie.

E. Winkler, *Krystallographische Untersuchung des Pyrazols und einiger seiner Abkömmlinge.* 1. *Pyrazol*, Formel I., krystallisiert aus Ligroin, F. 70°, monoklin mit 0,675 93 : 1 : ?, ac = 72° 21′. Wasserhelle, schwach gelbliche, nach der Vertikalaxe nadelförmige, nach Prismenflächen und dem Orthopinakoid vollkommen spaltbare Krystalle. — 2. *4-Bromantipyrin*, Formel II., krystallisiert aus A., F. 117°, hexagonal (rhomboedrisch-hemiëdrisch) mit a : c = 1 : 0,294 51. Farblose, durchsichtige, nach der c-Axe säulenförmige, nach der Basis vollkommen spaltbare, stark negativ doppelbrechende Krystalle. — 3. *Antipyrin*, Formel III. Vf. fand zu den von Liweh

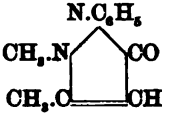
I.



II.

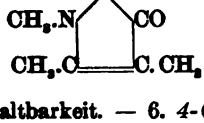


III.

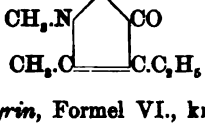


(Z. Krystall. **10**. 268) und Zimányi (Z. Kr. **22**. 81) beobachteten Formen an seinen aus W. auskrystallisierten Individuen die neuen Hemidomen $+\breve{P}\infty$ und $+2\breve{P}\infty$, ferner vollkommene Spaltbarkeit nach der ersteren Form und berechnete 2,4383 : 1 : 2,2781 sowie ac = 63° 2′. — 4. *4-Methylantipyrin*, Formel IV., krystallisiert im Vakuum aus Ä., F. 82°, monoklin mit 3,8503 : 1 : 3,0746, ac = 59° 4′. Schwach gelbliche, klare, rhombische Tafeln nach dem Orthopinakoid, die namentlich nach diesem und der Basis vollkommene Spaltbarkeit aufweisen. — 5. *4-Äthylantipyrin*, Formel V., krystallisiert aus sehr verd. A., F. 68°, monoklin mit 0,809 34 : 1 : 0,441 05, ac = 58° 8′. Farblose, vollkommen klare, nach der Vertikalaxe säulenförmige Krystalle mit nach der Basis vollkommener, nach dem Orthopinakoid minder gut entwickelter

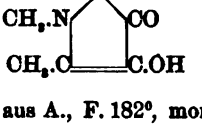
IV.



V.



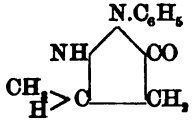
VI.



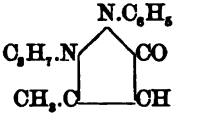
Spaltbarkeit. — 6. *4-Oxyantipyrin*, Formel VI., krystallisiert aus A., F. 182°, monoklin mit 2,2566 : 1 : 2,0293, ac = 57° 30′. Klare, schwach gelbe, nach der b-Axe prismatische, nicht sonderlich gut entwickelte Krystalle mit vollkommener Spaltbarkeit nach der Basis und dem Klinopinakoid. — 7. *1-Phenyl-3-methylpyrazolidon*, Formel VII., aus Crotonsäure gewonnen, F. 84°, monoklin mit 0,578 91 : 1 : ?, ac = 80° 40′. Schwach gelbe, vollkommen durchsichtige, nur das Prisma u. die Basis gut entwickelt aufweisende und nach ersterem vollkommen spaltbare Krystalle. — 8. *1-Phenyl-2-propyl-3-methylpyrazolon*, Formel VIII., krystallisierte aus Toluol, F. 93°, monoklin mit 0,975 86 : 1 : 0,142 29, ac = 82° 24′. Wasserhelle, vollkommen farblose,

nach der Vertikalaxe säulenförmige Krystalle mit ziemlich guter Spaltbarkeit nach der Basis und dem Klinopinakoid. — 9. *1-Phenyl-3-methylpyrazolon*, Formel IX., krystallisiert aus A., F. 127°, monoklin mit 0,928 65 : 1 : 1,4167, ac = 95° 10′.

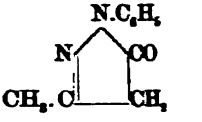
VII.



VIII.

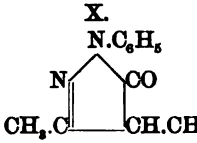


IX.

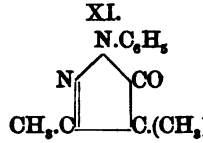


Schwach gelbliche, vollkommen durchsichtige, nach der Basis tafelförmige Krystalle mit namentlich nach dem positiven Hemidoma ($\bar{2}01$) entwickelter Spaltbarkeit. — 10. *1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazolon*, Formel X., krystallisierte im Vakuum aus zu gleichen Teilen gemischten A. und Ä., F. 120°, monoklin mit 1,109 : 1 : 1,451 65, ac = 82° 59′. Schwach gelbe, vollkommen durchsichtige, nach der Basis tafelförmige Krystalle mit vollkommener Spaltbarkeit nach dem Klinopinakoid und ziemlich vollkommener nach dem Orthopinakoid und einer Pyramide. — 11. *1-Phenyl-3-methyl-4-dimethylpyrazolon*, Formel XI., krystallisiert aus Ligroin, F. 117—120°, monoklin mit 1,8263 : 1 : 1,3588, ac = 78° 36′. Farblose, vollkommen klare, nach einem Hemidoma tafelförmige u. nach einem negativen Hemidoma wenig vollkommen spaltbare Krystalle.

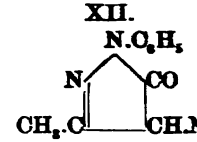
X.



XI.

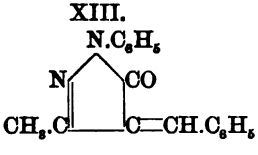


XII.

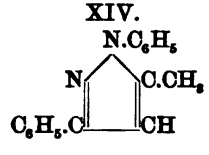


— 12. *1-Phenyl-3-methyl-4-nitropyrazolon*, Formel XII., krystallisiert aus A., F. 238°, monoklin mit 1,8367 : 1 : 2,748 87. Weingelbe, anfangs durchsichtige, sich leicht zersetzende, nach der Basis dicktafelförmige Krystalle mit vollkommener Spaltbarkeit nach dem positiven Hemidoma und dem Klinopinakoid. — 13. *1-Phenyl-3-methyl-4-benzylidenpyrazolon*, Formel XIII., krystallisiert aus A., F. 106—107°, monoklin mit 0,686 42 : 1 : 1,4308, ac = 82° 34′. Blutrote, durchsichtige, nach der Basis tafelförmige, nach dem Ortho- und Klinopinakoid vollkommen spaltbare Krystalle. — 14. *1,3-Diphenyl-5-methylpyrazol*, Formel XIV., F. 62°, monoklin mit 2,639 75 : 1 : 3,10[illegible], ac = 89° 24′. Farblose, klare, nach der Basis tafelförmige Krystalle mit vollkommener Spaltbarkeit nach dem Orthopinakoid u. weniger guter nach dem Klinopinakoid.

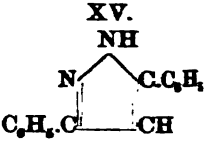
XIII.



XIV.

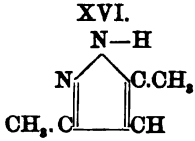


XV.

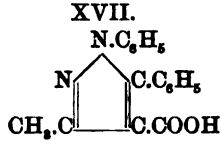


15. *3,5-Diphenylpyrazol*, Formel XV., krystallisiert am besten rasch aus 5 A. und 3 Ligroin, F. 200°, monoklin mit 0,987 25 : 1 : 1,1606, ac = 56° 15′. Farblose, vollkommen durchsichtige, rhombischen Pyramiden ähnelnde oder prismatische, sehr

XVI.



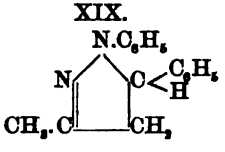
XVII.



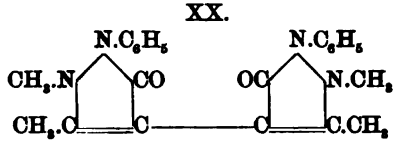
XVIII.

spröde Krystalle. — 16. *3,5-Dimethylpyrazol*, Formel XVI., krystallisiert aus verd. A., F. 107°, hexagonal (rhomboëdrisch-hemiëdrisch) mit a : c = 1:0,893 14. Farblose, wasserhelle, oft nach 0R verzwillingte Krystalle. (Die aus W. gewonnenen Krystalle sind nach der Basis 0R tafelförmig und haben einen durch zwei Rhomboëder bedingten hexagonalen Umriſs.) — 17. *1,5-Diphenyl-3-methylpyrazol-4-carbonsäure*, Formel XVII., krystallisiert im Vakuum aus Eisessig, F. 205°, triklin mit 0,929 18: 1 : 1,0136, bc = 82° 26′, ac = 64° 20′, ab = 95° 58′. Schwach gelbe, ein wenig getrübte, nach der c-Axe säulenförmige, keine Spaltbarkeit aufweisende, sehr kleine Krystalle. — 18. *1,5-Diphenyl-3-methylpyrazol-4-carbonsäureester*, Formel XVIII.,

XIX.

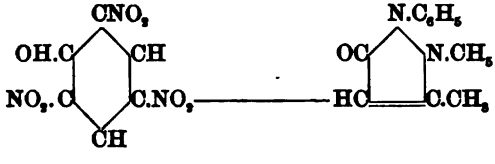


XX.



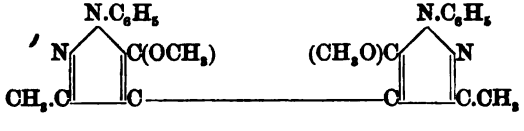
krystallisiert aus A., F. 121—122°, monoklin mit 0,820 42 : 1 : 1,3858, ac = 51° 25′. Farblose, vollkommen durchsichtige, nach der Basis tafelförmige Krystalle mit prismatischer Spaltbarkeit. — 19. *1,5-Diphenyl-3-methylpyrazolin*, Formel XIX., krystallisiert aus A., F. 109°, triklin mit 0,217 455 : 1 : 0,458 06, bc = 81° 51′, ac = 89° 20′, ab = 91° 44′. Weingelbe, anfangs durchsichtige, bald matt werdende, nach der c-Axe säulen- oder nach der Basis tafelförmige, pleochroitische Krystalle,

XXI.



die nach der Basis, besonders aber nach zwei Pinakoiden spaltbar sind. — 20. *Bisantipyrin*, Formel XX., krystallisiert aus Holzgeist, F. 245°, monoklin mit 3,9042 : 1 : 1,5101, ac = 68° 26′. Farblose, wasserhelle, nach der Vertikalaxe säulenförmige Krystalle mit basischer Spaltbarkeit. — 21. *Antipyrinpikrat*, Formel XXI., krystallisiert im Vakuum aus Eg., F. 188°, monoklin mit 1,0783 : 1 : 3,9121, ac = 40° 17′. Honiggelbe, durchsichtige, nach der c-Axe nadelförmige, nach der Basis und dem Klinopinakoid spaltbare Krystalle. — 22. *1-Phenyl-3-methyl-5-methoxybispyrazol*, Formel XXII., krystallisiert im Vakuum aus A. + Ä., F. 186—187°, monoklin mit

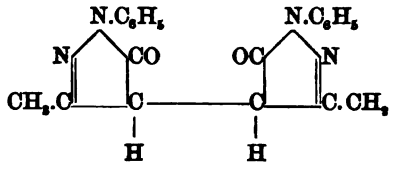
XXII.



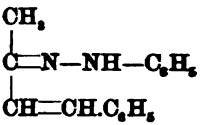
1,339 19 : 1 : 0,948 42, ac = 88° 43′. Farblose, vollkommen durchsichtige, nach der Basis tafelförmige, schlecht spaltbare Krystalle. — 23. *Bis-1-phenyl-3,4-dimethylpyrazolon*, Formel XXIII., krystallisiert aus verd. A., F. 164°, monoklin mit 0,501 49 : 1 : 0,191 06, ac = 67° 34′. Farblose, vollkommen durchsichtige, nach dem Klinopinakoid tafelförmige Krystalle mit vorherrschend orthopinakoidaler Spaltbarkeit. — 24. *Phenylhydraxinbenzalaceton*. Formel XXIV., krystallisiert aus absol. A. + Lg., F. 156°, monoklin mit 1,800 33 : 1 : 1,6871, ac = 62° 17′. Honiggelbe, leidlich durch

sichtige, nadelförmige oder dünnsäulenförmige, vorherrschend nach der Symmetrieebene $\infty P\infty$ spaltbare Krystalle.

XXIII.



XXIV.



Morphotropische Reihen aufzustellen, gelang wegen mangelhafter Krystallentwicklung nicht allenthalten. Auf die rein optischen Verhältnisse konnte hier nicht eingegangen werden. (Z. Krystall. **24**. 321—49. 2/4. [Mineralogisches Institut der Universität Jena.]) HAZARD.

G. B. Negri, *Krystallform einiger Cantharidinderivate.* 1. Produkt der Einw. von Äthylendiamin auf Kantharidin, $C_{11}H_{14}O_5N$, F. 219—220°, monoklin mit 2,2811 : 1 : 1,7906, ac = 75° 58′. Farblose, durchsichtige, nach (001) prismatische oder nach (100) tafelige, bezw. selten verzwillingte Krystalle. — 2. Chlorhydrat der Base $C_{12}H_{18}O_3N_2.C_{12}H_{18}O_3N_2.HCl$, F. 253°, triklin mit 1,2640 : 1 : 0,5515, bc = 105° 2′, ac = 101° 55′, ab = 86° 4′. Farblose, durchsichtige, vorherrschend nach (100) tafelig ausgebildete Krystalle. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma **1892**. [II.] 225. [Genua]; Z. Krystall. **24**. 411—12. 2/4. Ref. BARTALINI.) HAZARD.

W. J. Pope, *Die Krystallformen der Natriumsalze der substituierten Anilsäuren. (Mit 5 Figg.) Bromanilsaures Natrium*, $C_6Br_2(ONa)_2O_2.4H_2O$, triklin, 0,8768 : 1 : 0,8100, bc = 69° 28′, ac = 87° 56′, ab = 74° 49′. 6—8 mm lange u. 1 mm dicke, dunkle Prismen. Sie sind undurchsichtig, dünne Splitter und das Pulver besitzen eine blutrote Färbung, schwachen Dichroismus u. starke Doppelbrechung. — *Chloranilsaures Natrium*, $C_6Cl_2(ONa)_2O_2.4H_2O$, krystallisiert aus heifsem Wasser, triklin, 0,8743 : 1 : ?, bc = 88° 8′, ac = 89° 51′, ab = 72° 32′. Sehr lange, dunkel gefärbte Prismen mit grofser Neigung zur Bildung von Aggregaten u. Parallelverwachsungen, deren Enden in lange, feine, durchsichtige Nadeln mit starker Doppelbrechung, schwachem Dichroismus und blutroter Farbe auslaufen. — *Bromchloranilsaures Natrium*, $C_6BrCl(ONa)_2O_2.4H_2O$, triklin, 0,888 : 1 : 0,814, bc = 69° 59′, ac = 87° 3′, ab = 71° 58′. Schlecht krystallierte, sehr spröde und zerbrechliche, dünne, gedrehte Prismen von dunkler Farbe, welche im Pulver starke Doppelbrechung u. schwachen Dichroismus zeigen. Winkelwerte jedenfalls nur als angenäherte zu betrachten. — *Doppelsalz von chlor- und bromanilsaurem Natrium*, $2C_6Br_2(ONa)_2O_2.4H_2O + C_6Cl_2(ONa)_2O_2.4H_2O$, triklin, 0,8825 : 1 : 0,8163, bc = 69° 48′, ac = 87° 14′, ab = 72° 11′, wenn die Krystalle durch Einw. von Ätznatron auf p-Dichlorodibromchinon und 0,8825 : 1 : 0,8143, bc = 69° 56′, ac = 87° 7′, ab = 72° 11′, wenn sie durch einfaches Zusammenkrystallisieren des Chlor- und Bromanilats aus W. erhalten wurden. Grofse, beinahe schwarze, sehr brüchige Prismen mit Andeutung von Spaltbarkeit nach (001), deren Pulver bei weinroter Farbe starke Doppelbrechung und schwachen Dichroismus erkennen läfst. — Alle die angegebenen Werte können wegen des gestörten Wachstums nicht als genau hingestellt werden. Die grofse Übereinstimmung der Dimensionen des Bromanilats mit denen des Doppelsalzes ist bemerkenswert, im Mineralreich zeigen eine ähnliche Übereinstimmung Alstonit u. Barytocölestin. Das Doppelsalz ist auch die einzige Verb., die direkt aus der wss. Lsg. der einfachen Salze erhalten werden konnte, isomorphe Mischungen der beiden Salze wurden nicht gewonnen. (Z. Krystall. **24**. 529—33. 28/6. [London].) HAZARD.

W. J. Pope, *Die Krystallformen der stereoisomeren αα'-Dimethylpimelinsäuren. (Mit 3 Figg.)* *p-Dimethylpimelinsäure*, $COOH.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).COOH$, F, 81—81,5°, monoklin, 1,263 : 1 : 1,062, ac = 43° 23′. Die Krystalle sind schlecht entwickelt, so daſs sie keine genauen Messungen erlauben. Aus k. wss. Lsg. der S. scheiden sich weiſse, an den Kanten und Ecken durchsichtige, sonst durch farnkrautähnliche Einschlüsse undurchsichtige Prismen ab. Bei der Verflüchtigung der S. bilden sich nach der c-Axe flache Tafeln, wie sie aus Wasser selten erhalten werden. Beim Verdunsten einer wss. Lsg. über Schwefels. erhält man etwas besser entwickelte, rhomboederähnliche Formen. Die Doppelbrechung ist schwach. Auf einem Objektglas geschmolzen, krystallisiert die S. von verschiedenen Zentren aus, u. längs der Berührungslinien der zahlreichen Individuen sind feine Bläschen zu erkennen, woran die Substanz erkannt werden kann. — *Antidimethylpimelinsäure*, $COOH.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).COOH$; F. 76—76,5°, rhombisch, 0,8207 : 1 : 2,862. Durch Verdunsten einer wss. Lsg. der Antisäure über Schwefels. wurden winzige, abgeflachte, durchsichtige Nädelchen erhalten, welche nur schwer Messungen gestatten und stets zu Rosetten vereinigt sind. Doppelbrechung positiv und mäſsig stark. Beim Schmelzen auf dem Uhrglas fehlten die bei der vorigen S. erwähnten Bläschen. (Z. Krystall. **24**. 533—36. 28/6. [London].) HAZARD.

K. von Kraatz-Koschlau, *Beiträge zur Kenntnis der Rechtsweinsäure und ihrer Salze.* Rechtsweinsäure. Die Ätzfiguren auf (100) aus W. zeigen rechts u. links ungleiche Prismenflächen, die mit konz. Essigs. erhaltenen ebenda unten. Die Auflösung mikroskopischer Krystalle ist deutlich verschieden an den beiden Enden der Axe b, am langsamsten auf (100). — *Saures weinsaures Ammonium*, $C_4H_4O_6HNH_4$, rhombisch-hemiëdrisch, 0,6931 : 1 : 0,7100, scheinbar holoëdrische, nach (001) spaltbare Krystalle, die am leichtesten auf den Prismenflächen geätzt werden. — *Saures weinsaures Kalium*, $C_4H_4O_6HK$, ganz entsprechend dem vorigen, 0,7148 : 1 : 0,7314. — *Weinsaures Ammonium*, $C_4H_4O_6(NH_4)_2$, monoklin, 1,1435 : 1 : 0,4299, ac = 92° 15′. Selten regelmäſsig hemimorphe, nach (001) spaltbare, polarpyroelektrische Krystalle. — *Weinsaures Kalium*, $C_4H_4O_6K_2$ (wasserfrei), monoklin, 3,0741 : 1 : 3,9341, ac = 90° 49′. Nach (100) und (001) spaltbare, polarpyroelektrische Krystalle. — *Weinsaures Strontium*, $C_4H_4O_6Sr.3H_2O$, monoklin, 0,7428 : 1 : 0,6393, ac = 102°, Ätzfiguren ähnlich denen des sauren weinsauren Ammoniums. — Die neutralen Salze zeigen eine gewisse Ähnlichkeit der Krystallform und Übereinstimmung der Pyroelektrizität mit der Rechtsweins. selbst, die sauren Salze weichen sehr von derselben ab, bei vollkommener Isomorphie derjenigen der Alkalien. (Inaugural-Dissertation, Univ. München 1892; Z. Krystall. **24**. 633—35. 28/6. [Ref. GROTH.].) HAZARD.

T. Klobb, *Synthesen mittels Cyanessigester.* Einige Phenacylcyanessigester, deren Darst. früher (**94**. II. 363) gegeben wurde, hat Vf. eingehender untersucht. Bei Zusatz von 1 Mol. KOH (in 5%ig. Lsg.) zu 1 Mol. Phenacylcyanessigester, sofortiges Ansäuern mit H_2SO_4 und Extrahieren mit Ä. erhält man die *Phenacylcyanessigsäure*, $C_6H_5—CO—CH_2—CH<^{CN}_{COOH} + H_2O$, weiſse Blättchen (aus W.), F. 69°, wasserfrei, F. 99—100°, sll. in h. W. — Na-Salz, $C_{11}H_8NO_3Na + 3H_2O$, Prismen, sll. in A. und W. — Phenylhydrazinsalz, $C_{11}H_9NO_3.C_6H_5N_2H_3$, weiſses Pulver, F. 113°. — Beim anhaltenden Kochen mit übersch. Kali zers. sich die S. nach der Gleichung:

$$C_6H_5CO.CH_2.CH<^{CN}_{COOH} + 3KOH =$$
$$C_6H_5CO.CH_2—CH_2.COOK + NH_3 + K_2CO_3.$$

Die so erhaltene Phenacylessigs. hat F. 116°. — In Ggw. von Natriumalkoholat tauschen die Phenacylcyanessigester ein H-Atom der CH-Gruppe gegen einen Alkylrest aus:

$$C_6H_5-CO-CH_2-CH<^{CN}_{CO_2R} + JR + RONa =$$

$$C_6H_5CO.CH_2-CR<^{CN}_{COOR} + NaJ + ROH.$$

[illegible] Wege wurden dargestellt: *Methylphenacylcyanessigsäuremethylester*, [illegible] $CH_2<^{CN}_{COOCH_3}$, feine Nadeln, F. 113°. — *Äthylphenacylcyanessig-*[illegible] rhombische Prismen (aus CS_2), F. 64°. — *Benzylphenacylcyanessig-*[illegible]. F. 133—134°. — Durch den Benzoylrest konnte dieses H-Atom [illegible] werden.

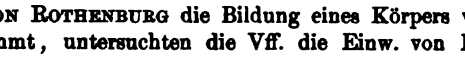
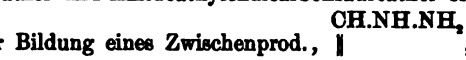
[illegible] *Chloraceton auf das Natriumsalz des Cyanessigesters.* Der bei [illegible] nach der Gleichung:

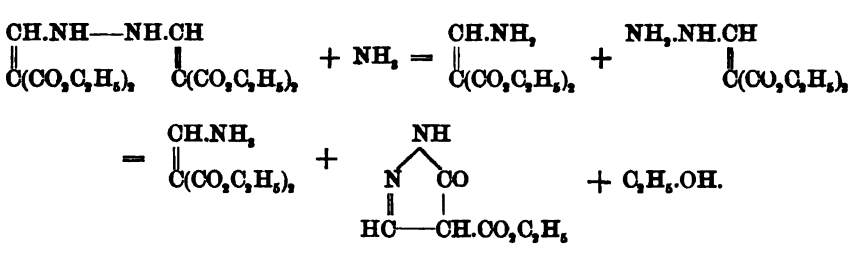
$$CH_3CO.CH_2Cl + CHNa<^{CN}_{CO_2C_2H_5} = NaCl + CH_3CO.CH_2CH<^{CN}_{CO_2C_2H_5}$$

[illegible] *Acetonylcyanessigsäureäthylester*, $C_8H_{11}NO_3$, ist eine Fl., D_{16}. 1,100, [illegible] l. in Alkalien und konz. HCl. — Der entsprechende Methylester ist [illegible] flüssig, D_{16}. 1,148, K_{26}. 159—166°. Beide Verbb. verbinden sich mit Phenylhydrazin. Das Hydrazon des Äthylesters krystallisiert in weifsen Nadeln, F. 144°, [illegible] des Methylesters schm. bei 137—138°. (C. r. d. l'Acad. des sciences [illegible] [30 9.*] Nancy Chemisches Institut.) HESSE.

S. Ruhemann und **K. J. P. Orton**, *Untersuchungen in der Malonsäurereihe.* Durch Einw. von NH_3 in wss. Lsg. auf Dibrommalonamid entsteht *Diamidomalon-*[illegible]. Auch durch Hydrazin werden die beiden Bromatome eliminiert, und es entsteht das in farblosen Nadeln krystallisierende, in k. W. wl., bei 175° schm. *Hydrazon des Mesoxalamids*, $(CONH_2)_2C:N.NH_2$. Das in analoger Weise dargestellte *Phenyl-*[illegible] *des Mesoxalamids*, $(CO.NH_2)_2C:N.NH.C_6H_5$, hat F. 232—233° und wird [illegible] durch Brom u. Salpeters. angegriffen. Im ersteren Falle entsteht die bei 240° schm. Verb. $(CONH_2)_2C:N.NH.C_6H_4Br$, in anderen das bei 235° schm. Nitrophenylhydrazon des Mesoxalamids, $(CONH_2)_2C:N.NH.C_6H_4.NO_2$, ein in gelben Nadeln krystallisierender Körper, dessen tiefrote Lsg. in Alkalien sich leicht zersetzt, wobei eine [illegible] sich bei 245° zers., in Nadeln krystallisierende Substanz entsteht, die wahrscheinlich das Phenylhydrazon der Mesoxals. ist. Durch Eintragen von Malonamid [illegible] rauchende Salpeters. entsteht das bei 172° sich zers., in sechsseitigen Prismen krystallisierende *Nitromalonamid*, $CH(NO_2)(CONH_2)_2$, ein Körper von sauren Eigenschaften, dessen Salze mit K, Ag und Pb analysiert wurden. Ein Ä. konnte durch die Einw. von Alkyljodid auf das Silbersalz nicht erhalten werden. Durch die Einw. von Basen wird Nitromalonamid zers., ohne dafs indessen Salze der Nitromalonsäure hierbei erhalten wurden, weil tiefer greifende Zers. eintritt. Bei der Einw. von Anilin entsteht Diphenylcarbamid, F. 235°. Durch Natriumamalgam wird Nitromalonamid reduziert, und es wird aus der Lsg. *Amidomalons.*, $C_3H_3(NH_2)O_4 + H_2O$, erhalten, farblose Prismen vom F. 109°. Es wurden das Blei-, Silber- u. Ammoniumsalz dieser S. dargestellt.

Wie RUHEMANN früher gezeigt hat, greifen aromatische und aliphatische Monamine u. Diamine den Dicarboxyglutakonsäureäthyläther unter Bildung von Amidoäthylendicarbonsäureäther oder deren Derivaten einerseits, von Malonsäureamid oder dessen Derivaten andererseits an. Bei der Einw. von Guanidin auf den Äther entsteht nur das Guanidinsalz des Dicarboxyglutakonsäureäthyläthers. — Zur Unterstützung der von RUHEMANN früher vertretenen Ansicht, dafs bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf Dicarboxyglutakonsäureäthyläther Pyrazoloncarbonsäureäthyläther

entsteht, während von Rothenburg die Bildung eines Körpers vom doppelten Molekulargewicht annimmt, untersuchten die Vff. die Einw. von Hydrazinhydrat auf Äthoxymethylenmalonsäureäthyläther. Es entsteht hierbei zunächst ein *Äther der Hydrazodimethylendimalonsäure*,  , F. 82°. Die Verb. hat saure Eigenschaften; sie wird durch Erhitzung mit HCl unter Bildung von Malons., Äthylalkohol, Hydrazin u. Ameisens. zers. In dem Natriumsalz der Hydrazoverb. sind zwei Atome Imidwasserstoff durch Natrium ersetzt. Setzt man einen Überschufs von Hydrazinhydrat zu der Hydrazoverb., so bildet sich zunächst ein gelbes Hydrazinsalz der Hydrazoverb., welches beim Erwärmen auf dem Wasserbade in eine farblose, in Lösung gehende Substanz verwandelt wird. Aus dieser werden durch HCl farblose, bei 180° schm. Nadeln gefällt, die mit dem *Pyrazoloncarbonsäureäthyläther* identisch sind, welcher durch die Einw. von Hydrazinhydrat auf Dicarboxyglutakonsäureäther und Amidoäthylendicarbonsäureäther erhalten worden war. Dafs die Einw. unter Bildung eines Zwischenprod.,  , des Hydrazomethylenmalonsäureäthyläthers, verläuft, welches A. verliert und Pyrazoloncarbonsäureäthyläther giebt, welcher mit Hydrazin ein Salz giebt, wurde durch die analog verlaufende Einw. von NH_3 auf den Hydrazodimethylendimalonsäureäther bewiesen:



Es entsteht Amidoäthylendicarbonsäureäther und der bei 180° schm. Pyrazoloncarbonsäureäthyläther. Es sind hierdurch die Einwürfe von v. Rothenburg gegen die von Ruhemann angenommene Formel des Körpers vom F. 180° widerlegt. (J. Chem. Soc. London **67**. 1002—13. Okt. Cambridge.) Bodländer.

K. Bülow, *Über die dextrinartigen Abbauprodukte der Stärke.* Zweck der Arbeit war, die Barytverbb. der aus Stärke entstehenden Dextrine zu untersuchen und aus ihnen über die Molekulargröfse dieser Körper Aufschlufs zu erhalten.

I. Amylodextrin. Zur Darst. desselben bedient sich Vf. folgenden Verfahrens: Zu einer Lsg. von 20 g Ätzkali in W. (in einer Silberschale) wird 20 g reine Kartoffelstärke mit W. verrieben, in 3—4 Portionen gegeben, worauf die M. zu einem Kleister gesteht. Nachdem die M. auf dem Wasserbade, bis sie dünnflüssig wird, erhitzt ist, wird sie 10 Min. gekocht, abgekühlt, verd. und mit Essigs. unter gutem Abkühlen schwach angesäuert, darauf mit A. bis zur Trübung vermischt u. in 96%ig. A. eintropfen gelassen. Getrocknet, ist das Amylodextrin weifs, l. sich nicht mehr, als 3 Tle. in 100 Tln. W. Ferner wurde Amylodextrin, durch Diastase dargestellt, verwendet. 2%ig. Lsgg. dieser Dextrine wurden mit einer gemessenen Menge Barytwasser, welche, wie durch Vorverss. festgestellt war, zur vollständigen Fällung nicht ausreichte, unter Ausschlufs von Kohlens. versetzt. Nach Absetzen des Nd. wurde in der klaren Lsg. u. in dem Nd. der Barytgehalt, sowie der Trockengehalt bestimmt. Hieraus wurde berechnet:

	In der Flüssigkeit:		Im Niederschlag:
	H_2O : $Ba(OH)_2$ = 100	H_2O : Dextrin = 100	Dextrin : $Ba(OH)_2$ = 100
Amylodextrin durch KOH	0,2355	0,0079	13,23
	0,2551	0,0117	13,29
	0,2125	0,0158	13,33
	0,2349	0,0150	13,13
Amylodextrin durch Diastase	0,2667	0,3276	12,87
	0,2816	0,4175	12,93

Hierdurch wird für das Amylodextrin die Formel $(C_6H_{10}O_5)_8$, weil $(C_6H_{10}O_5)_8$. $Ba(OH)_2$ ein Barytgehalt von 13,19% zukommt.

II. Erythrodextrin. Verschiedene durch Diastase dargestellte Präparate lieferten ziemlich abweichende Resultate, doch geht aus ihnen hervor, daſs dem Erythrodextrin ein kleineres Molekulargewicht, als dem Amylodextrin zukommt.

III. Achroodextrin. Auch hier gelang es nicht, übereinstimmende Resultate zu erzielen, doch zeigen dieselben, daſs das Achroodextrin ein niedrigeres Molekulargewicht, als das Erythrodextrin besitzt. (PFLÜGER's Arch. **62**. 131—55. Rostock. Inst. f. Pharmakologie und physiologische Chemie.) SIEGFRIED.

Rudolf Andreasch, *Über Dimethylviolursäure und Dimethyldilitursäure.* II. Die Dimethylviolursäure (vgl. **95**. I. 842) zerfällt durch Alkali in Isonitrosomalons., CO_2 und Methylamin, dagegen durch Einw. von Barythydrat nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CO \cdot N.CH_3 \\ \dot{C}:NOH \rangle CO \\ \dot{C}O \cdot N.CH_3 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} C.NH.CH_3 \\ \dot{C}:NOH \\ \dot{C}.NH.CH_3 \end{array} + CO_2$$

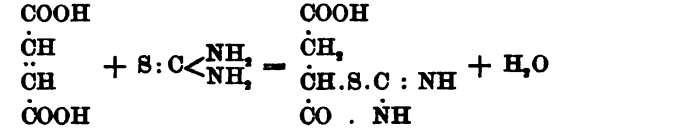
in CO_2 und *Dimethylisonitrosomalonamid*, F. 228°, weiſse Nadeln aus h. W. oder A. Analog zerfällt die Dimethyldilitursäure (vergl. **95**. I. 842) sowohl durch Barythydrat, als auch durch KOH nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CO \cdot N.CH_3 \\ \dot{C}H.NO_2 \rangle CO \\ \dot{C}O \cdot N.CH_3 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CO.NH.CH_3 \\ \dot{C}H.NO_2 \\ \dot{C}O.NH.CH_3 \end{array} + CO_2$$

in CO_2 und *Dimethylnitromalonamid*, F. 156°, sll. in h. W., A., Ä. und Bzl. Beide Rkk. verlaufen nicht ohne Nebenrkk., bei welchen CO_2 und Methylamin entsteht. Das Dimethylisonitrosomalonamid wird durch HNO_2 in das Dimethylnitromalonamid übergeführt. Letzteres reagiert stark sauer, treibt CO_2 und salpetrige S. aus ihren Salzen aus, liefert ein Bariumsalz, $(C_5H_8N_3O_4)_2.Ba + H_2O$, und analog zusammengesetzte Kalium- u. Kupfersalze, welche wasserfrei krystallisieren. Bei der Spaltung mit HCl bei 110° im Rohr zerfällt das Dimethylnitromalonamid in Ameisens., CO_2, Methylamin und Hydroxylamin; Dimethyldiliturs. spaltet sich in anderem Sinne bei diesem Verf. Durch Chlor wird das Dimethylnitromalonamid in *Dimethylchlornitromalonamid*, $CH_3.NH.CO.C(Cl)(NO_2).CO.NH.CH_3$, F. 109°, eine neutrale Verb., welche ll. in A. und Bzl. ist, verwandelt. Analog entsteht *Dimethylbromnitromalonamid*, F. 137—138°. Beide Verbb. werden durch Zinkstaub zu der ursprünglichen Nitroverb. reduziert. Ebenso wie das Dimethylnitromalonamid kann die Dimethyldilitursäure halogenisiert werden. So erhält man mittels Chlor und Brom *Dimethylchlordilitursäure*, welche sich bei 150° gelb färbt und bei 240° noch nicht schmilzt, und

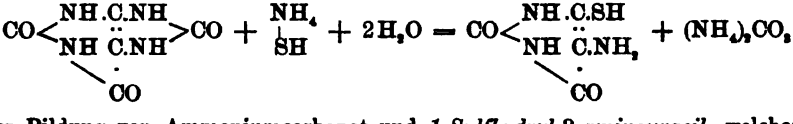
Dimethylbromdilitursäure, welche sich bei 149° färbt und zum Teil bei 152° schmilzt. (Monatshefte f. Chemie **16**. 773—88. 10/10. [4/7.*].) FROMM.

Rudolf Andreasch, *Zur Kenntnis der Thiohydantoine III.* 5 g Maleïnsäure mit 3,3 g Thioharnstoff und 3—4 ccm W. auf 105° erhitzt, liefern nach der Gleichung:



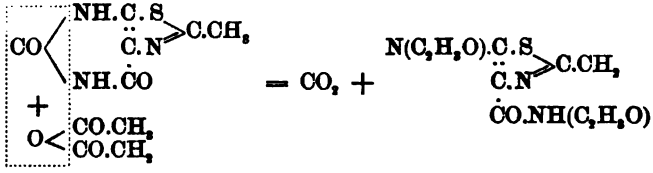
die bereits von TAMBACH (**94**. II. 664) beschriebene *Thiohydantoinessigsäure*, welche nach dem Kochen mit KOH auf Zusatz von HCl u. Eisenchlorid eine Blaufärbung liefert, die durch NH_3 in Rot übergeht. Die vom Vf. dargestellte Verb. erweist sich in allen Rkk. als identisch mit der von TAMBACH beschriebenen Verb. Ersetzt man die Maleïns. durch Fumars., so erhält man dieselbe Verb. Wie bereits TAMBACH erwähnt, zerfällt die Thiohydantoinessigsäure durch Kochen mit Basen in Thioäpfelsäure und Cyanamid. Vf. gelingt es, die Thiohydantoinessigs. aus Thioäpfels. und Cyanamid wieder aufzubauen. Durch Oxydation mit HCl und Bariumchlorat wird die Thiohydantoinessigs. in Harnstoff u. Sulfonbernsteins. übergeführt. — Auch substituierte Sulfoharnstoffe reagieren mit den ungesättigten Säuren wie Sulfoharnstoff. Speziell gelingt es Vf., aus Maleïns. und Diphenylthioharnstoff beim Erhitzen im offenen Kölbchen auf 140—144° die schon von TAMBACH (l. c.) beschriebene *Diphenylthiohydantoinessigsäure*, F. 188°, darzustellen. (Monatshefte f. Chemie **16**. 789 bis 797. 10/10. [4/7.*].) FROMM.

H. Weidel und **L. Niemilowicz**, *Über die Bildung von Thiazolderivaten aus Harnsäure.* Bei vierstündigem Erhitzen von Harns. mit Schwefelammonium auf 185° reagieren diese Verbb. nach der Gleichung:

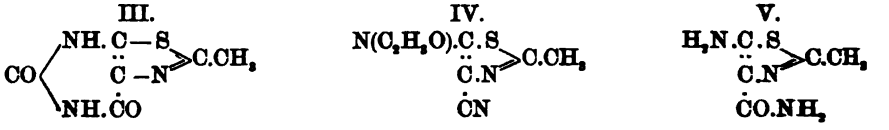


unter Bildung von Ammoniumcarbonat und *1-Sulfhydryl-2-aminouracil*, welches bei 300° noch nicht schm., durch HCl und auch durch Zinn und HCl unter Entw. von H_2S zers. wird, eine einbasische S. ist, durch Brom in Uramil, Isobarbitursäure und andere Zersetzungsprodd. übergeführt wird und mit Metalloxyden seinen Schwefel leicht abspaltet. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht das Sulfhydrylaminouracil wohl über das hypothetische Zwischenprodukt I. unter Wasseraustritt in das Endprod. II. über. Das Acetylprod. II. kann nur aus Essigsäureanhydrid umkry-

stallisiert werden, schm. über 300° u. spaltet mit W. nur einen der zwei eingetretenen Acetylreste wieder ab und geht so in *μ-Methyl-β-oxythiazol-α-carbonsäureureïd*, III., über, dessen Ammoniumsalz, Natriumsalz, Bariumsalz u. Silberverb. analysiert werden, und welches weder an KOH, noch alk. Bleioxydlsg. seinen Schwefel abgiebt. Die Konstitution III. erhellt aus ihrer Verwandlung bei längerer Einw. von Essigsäureanhydrid, zumal bei Gegenwart von Natriumacetat. Hierbei zerfällt die Verb. III. nach der Gleichung:

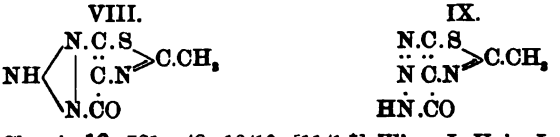


in CO_2 u. das Acetylprod. des *μ*-Methyl-*β*-amidothiazol-*α*-carbonsäureamids, welches ll. in k. Chlf. ist, bei 176—178° schm., zwei durch KOH abspaltbare Acetylgruppen enthält, bei dieser Spaltung aber tiefgreifend zers. wird, und welches endlich leicht, schon bei der ursprünglichen Rk., Essigs. verliert unter Bildung von *Acetyl-μ-methyl-β-amidothiazol-α-carbonsäurenitril*, IV. Das Nitril ist wl. in k. Chlf., verflüssigt sich bei raschem Erhitzen um 280—285°, ist sehr beständig u. wird nur durch verd. HCl oder H_2SO_4 unter Abspaltung von Essigs. und Aufnahme von W. in *μ-Methyl-β-amidothiazol-α-carbonsäureamid*, V., monokline Krystallblättchen (a : b : c = 2,783 : 1 : 1,278), aus sd. W., wl. in Chlf., F. über 300°, verwandelt. Auch das Amid ist



sehr beständig und wird nur durch schm. KOH angegriffen. Hierbei bilden sich zwei Verbb., eine saure, die *μ-Methyl-β-amidothiazol-α-carbonsäure*, VI., welche sich bei ca. 200° zers., u. eine basische, das *μ-Methyl-β-amidothiazol*, VII., dessen Chlor-

hydrat sll. in W. ist. Verss., die letztgenannten zwei Verbb. durch salpetrige S. in *μ*-Methylthiazol oder dessen Carbons. zu verwandeln, werden von Vff. versprochen. — Durch Einw. von salpetriger S. auf das *μ*-Methyl-*β*-amidothiazol-*α*-carbonsäureamid wird die Carbonamidgruppe nicht in Carboxyl verwandelt, es entsteht vielmehr eine neue Verb., welche sich bei ca. 270—280° zers., in A. l. ist und als Derivat des Azoimids angesprochen wird. Dieselbe ist nach Vff. *μ-Methylazimidothiazol-α-carbonsäure* und soll einer der Formeln VIII. oder IX. entsprechen.

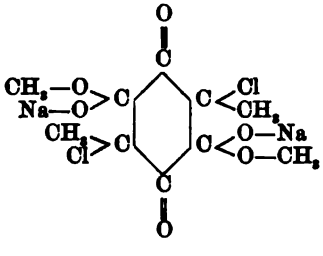


(Monatshefte f. Chemie **16**. 721—48. 10/10. [11/1.*] Wien. I. Univ.-Lab.) FROMM.

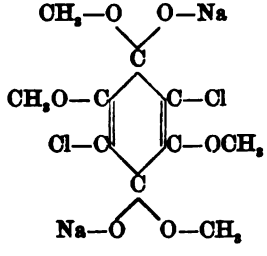
M. C. Schuyten, *Über Jodphenyldimethylpyrazolon. Volumetrische Bestimmung des Antipyrins.* Wenn man eine wss. Jodlsg. vorsichtig in eine wss. Antipyrinlsg. eintropfen läfst, so verschwindet beim Schütteln der erst gebildete braune Nd., und die Fl. färbt sich allmählich citronengelb. Es entsteht hierbei ein dem von KNORR beschriebenen Bromphenyldimethylpyrazolon analoges Jodderivat. Diese Rk. läfst sich zur Titration des Antipyrins verwenden, indem man die wss. Lsg. desselben mit $^1/_{100}$ N.-Jodlsg. tropfenweise versetzt, bis die Gelbfärbung bestehen bleibt. Zur genauen Feststellung des Endpunktes dient ein Parallelversuch mit reinem W. Stärke soll als Indikator nicht verwendet werden. (Chem.-Ztg. **19**. 1786. 2/10.) MEYER.

C. Loring Jackson und **H. S. Grindley**, *Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Chloranil. Acetale, als Derivate von substituierten Chinonen.* Die Vff. haben die Einw. von Natriumalkoholaten auf Chloranil studiert, um zu prüfen, ob hierbei ebenso wie bei der Einw. auf Tribromdinitrobenzol ein Ersatz des Halogens durch Wasserstoff stattfindet. Es wurde eine solche Reduktion nicht beobachtet, wohl aber andere interessante Thatsachen. Bei der Einw. von Natriumphenylat auf Chloranil wurde *Dichlorphenoxychinon*, $C_6Cl_2(OC_6H_5)_2O_2$, F. 243°, erhalten, welches durch Reduktion in ein bei 197—198° schm. Hydrochinon verwandelt wird. Um auch die übrigen zwei Chloratome zu ersetzen, wurde das Dichlorphenoxychinon mit Anilin, Natriummalonsäureester und Natriummethylat behandelt; es wurde aber immer dabei nur Phenol aus dem Dichlorphenoxychinon verdrängt, niemals Chlor. Bei der Einw. von Nartiummethylat entstand ein Salz $C_6Cl_2(OCH_3)_2O_2(CH_2ONa)_2(CH_2OH)_2$, welches die beiden Moleküle Methylalkohol nur als Krystallalkohol enthält, da sie durch Erwärmung leicht ausgetrieben werden können. Aus dem Salz wurde durch Säuren eine weiſse Substanz der Formel $C_6Cl_2(OCH_3)_2O_2(CH_2OH)_2$ entbunden; in analoger Weise konnten die entsprechenden Äthyl- und Methyläthylverbb. gewonnen werden. Es sind für diese Verbb. Formeln möglich, die sich im wesentlichen auf die beiden Typen I. und II. zurückführen lassen. Der Umstand, daſs die Verb. schon bei Er-

I.



II.



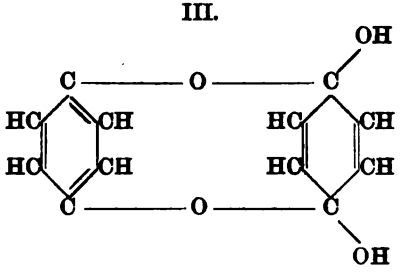
wärmung auf 160—195° die beiden Moleküle Methylalkohol verliert und in Dichlordimethoxychinon übergeht, macht Formel I. nicht wahrscheinlich, da nicht anzunehmen ist, daſs eine direkt an den Benzolkern gebundene Methylgruppe so leicht entfernt wird. Um zwischen den beiden Formeln mit gröſserer Sicherheit entscheiden zu können, wurde in der Äthylverb. das Natrium durch die Benzoylgruppe ersetzt und hierbei eine Verb. von gröſserer Beständigkeit erhalten. Wäre Formel I. richtig, so müſste durch reduzierende Mittel die Verb. in eine solche mit sekundären Hydroxylgruppen verwandelt werden können, und Hydroxylamin müſste mit den beiden Ketonsauerstoffatomen ein Monoxim oder Dioxim geben. Beide Rkk. traten nicht ein, und deshalb ist für die Verbb. die Formel II. als richtig anzusehen.

Daſs das Ausbleiben der Rk. mit Reduktionsmitteln u. mit Hydroxylamin nicht auf einen schwächenden Einfluſs der an den Ring gebundenen Radikale auf die Diketoneigenschaften des Stoffes zurückzuführen ist, ergiebt sich daraus, daſs Dichlordiäthoxychinon mit Reduktionsmitteln und mit Hydroxylamin reagiert. — Um die Formel II. zu stützen, wurde noch versucht, an die durch Ersatz des Natriums durch Äthyl erhaltene Verb. $C_6Cl_2(OC_2H_5)_2(OC_2H_5)_4$ durch Behandlung mit Brom in Chlf.-Lsg. Brom zu addieren. Es wurde kein Additionsprod. erhalten, was aber nicht gegen Formel II. geltend gemacht werden darf, weil, wie Nef gefunden hat, auch Dichlordiäthoxychinon kein Additionsprod. liefert.

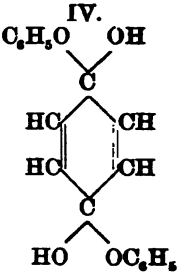
Da in den beschriebenen Verbb. 2 Mol. Alkohol an die beiden Carbonyle angelagert sind, gehören diese Verbb. zu den Acetalen; die Vff. schlagen für diese Verbb. den Namen *Hemiacetale* vor, weil nur ein Wasserstoffatom der Acetalgruppe

$C<^{OH}_{OH}$ durch ein organisches Radikal ersetzt ist. Ähnliche Hemiacetale sind von JACOBSEN, RENARD, sowie von ZINCKE und seinen Schülern dargestellt worden. Als Hemiacetale sind wahrscheinlich auch die *Chinhydrone*, u. *Phenochinone* aufzufassen, denen die Formeln III. und IV. gegeben werden müssen.

III.



IV.



Für diese Auffassung spricht, dafs nach ihr, übereinstimmend mit dem experimentellen Befunde, ein Mol. Chinon mit einem Molekül eines zweiatomigen Phenols und mit zweien eines einwertigen Phenols in Rk. treten kann, namentlich mit einem Molekül Hydrochinon und mit zweien Methylhydrochinon, während eine Verb. mit Dimethylhydrochinon nicht existiert. Auch die Unbeständigkeit dieser Verbb. steht im Einklange mit den Beobachtungen an den Hemiacetaten. Aus dieser Unbeständigkeit erklärt es sich auch, weshalb von diesen Verbb. trotz der Ggw. von Hydroxylgruppen in ihnen keine Alkaliverbb. bisher erhalten worden sind.

Erhitzt man das durch die Einw. von Benzoylchlorid auf das Natriumsalz des entsprechenden Hemiacetals dargestellte Dichlordiäthoxychinondibenzoyldiäthylacetal, $C_6Cl_2(OC_2H_5)_2(OC_2H_5)_2(OCOC_6H_5)_2$, mit H_2SO_4, D. 1,44, so werden zwei Äthoxylgruppen verseift, und es entsteht unter Wasseraustritt die Verb. $C_6Cl_2(OC_2H_5)_2$. $(OCOC_6H_5)_2O$. Man kann annehmen, dafs das von der Anhydridbildung zurückbleibende Sauerstoffatom zwei zu einander in p-Stellung befindliche Kohlenstoffatome verkettet und demnach zu dem *Cineol* eine gewisse Analogie zeigt, wenn die von BRÜHL für dasselbe angenommene Formel richtig ist. Durch Reduktion mit Jodwasserstoff entsteht aus der Verb. ein Körper der wahrscheinlichen Formel C_6Cl_2. $(OC_2H_5)OH(OCOC_6H_5)_2$, der noch näher untersucht werden soll. — Durch die Einw. von Chlorcarbonsäureester auf das Natriumsalz des Diäthylhemiacetals entsteht analog wie bei der Einw. von Benzoylchlorid der *Dichlordiäthoxychinondiäthylacetaldicarbonsäureester*, $C_6Cl_2(OC_2H_5)_2(OC_2H_5)(OCO_2C_2H_5)_2$, F. 122—123°.

Es wurde geprüft, wie sich die anderen Substitutionsprodd. des Chinons in bezug auf die Bildung der Hemiacetale verhalten. Bromanil bildet ein Hemiacetal von gleicher Beständigkeit wie das aus Chloranil, das Hemiacetal aus Trichlorchinon ist weniger beständig, das aus Dichlorchinon ist sehr unbeständig; es scheint, dafs sogar Chinon noch ein Hemiacetal giebt, das aber äufserst unbeständig ist und schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft in Flammen aufgeht. — Alle vier Chloratome des Chloranils konnten ersetzt werden, als das Dichlordiphenoxychinon mit Natriumphenylat und als Chloranyl mit vier Molekülen Natriumphenylat behandelt wurde. Das *Tetraphenoxychinon*, F. 229—230°, ist gegen Reduktionsmittel sehr beständig u. giebt nur mit Zink und Eg. ein *Tetraphenoxyhydrochinon*, $C_6(OC_6H_5)_2(OH)_2$, F. 219 bis 220°. Läfst man Natriumphenylat in alkoh. Lsg. auf Chloranil wirken, so entsteht Diäthoxydiphenoxychinon, F. 128°, während Bromanil bei analoger Behandlung Dibromdiphenoxychinon giebt. Behandelt man den Dichlorchinondimalonsäureester mit A. und Natriumcarbonat, so werden die zwei Chloratome, die sonst so festgebunden erscheinen, leicht unter Bildung von Diäthoxychinondimalonsäureester, F.

115°, ersetzt. Bei allen besprochenen Rkk. werden die Chloratome des Chloranils immer paarweise ersetzt.

Experimenteller Teil. Das bei der Einw. von Kaliumphenylat auf Chloranil dargestellte *Dichlordiphenoxychinon*, $C_6Cl_2(C_6H_5O)_2O_2$, bildet rote Nadeln vom F. 243°. Durch Erhitzung mit Jodwasserstoff wird es vollständig in das farblose, bei 197° schm. Dichlordiphenoxyhydrochinon, $C_6Cl_2(C_6H_5O)_2(OH)_2$, umgewandelt. Durch die Erwärmung von Anilin mit Dichlordiphenoxychinon werden nicht die beiden Chloratome, sondern die beiden Phenoxygruppen eliminiert, und es entsteht das bei 287 bis 290° schm. *Dichlordianilidochinon*, $C_6Cl_2(C_6H_5NH)_2O_2$. Bei der Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Dichlordiphenoxychinon entsteht der in gelben Nadeln krystallisierende, bei 132° schm. *Dichlorchinondimalonsäureester*, $C_6Cl_2[CH(CO_2.C_2H_5)_2]_2O_2$, welcher durch Jodwasserstoff zu dem von Stieglitz dargestellten farblosen Dichlorhydrochinondimalonsäureester, F. 159—160°, reduziert wird und bei Behandlung mit Natriummethylat in äth. Lsg. ein schön blaues Natriumsalz bildet. Als der Ester zur Darst. dieses Salzes in alkoh. Lsg. mit Natriumcarbonat erhitzt worden war, entstand nicht das Salz, sondern, unter Eliminierung des Chlors, der Diäthoxychinondimalonsäureester, $C_6(OC_2H_5)_2[CH(CO_2C_2H_5)_2]O_2$, gelblich weiße Nadeln, F. 115°.

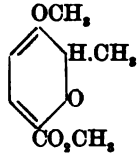
Bei der Einw. von Natriummethylat auf Dichlordiphenoxychinon werden nicht nur die Phenylgruppen ersetzt, sondern es findet, wie schon dargelegt wurde, die Bildung eines Acetals statt. Das *Dichlordimethoxychinondimethylhemiacetal*, $C_6Cl_2.(OCH_3)_2(OH)_2(OCH_3)_2$, ist eine weiße, amorphe, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unl. M. und wird durch Erwärmung auf 160—195° unter Verlust von Methylalkohol in das von Kehrmann dargestellte rote, bei 141—142° schm. Dichlordimethoxychinon verwandelt. Diese Umwandlung erfolgt bei Erwärmung mit verd. H_2SO_4 oder anderen SS. sehr schnell. Die Verb. hat schwach saure Eigenschaften u. giebt mit Natriummethylat ein Natriumsalz $C_6Cl_2(OCH_3)_2O_2(CH_3ONa)_2$, mit zwei Molekülen Krystallmethylalkohol. Das Hemiacetal kann auch direkt aus Chloranil u. Natriummethylat gewonnen werden. In analoger Weise entsteht das Dichlordiäthoxychinondiäthylhemiacetal, eine weiße, amorphe M., die leicht, namentlich beim Erwärmen mit verd. Mineralss., Äthylalkohol abspaltet u. in das hellrote, bei 104—105° schm. Dichlordiäthoxychinon übergeht. Durch Behandlung von Dichlordimethoxychinon mit einer alkoh. Lsg. von Natriumäthylat wurde das Dichlordimethoxychinondiäthylhemiacetal dargestellt, eine amorphe, weiße M., die zwischen 140 und 160° in eine rote Substanz, wahrscheinlich das Dichlordimethoxychinon, übergeht und durch verd. SS. leicht verseift wird. (Wird fortgesetzt.) (Amer. Chem. J. **17**. 579—607. Oktober.)

Bodländer.

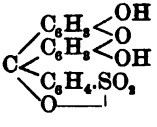
A. G. Perkin, *Derivate der β-Resorcylsäure*. Behandelt man die Lösung von β-Resorcyls. in Natriummethylat mit überschüssigem Methyljodid, so werden drei Methylgruppen eingeführt; die Substanz ist aber nicht der Dimethyläther des Methyläthers der Resorcyls., sondern enthält, wie die Methode von Zeisel ergiebt, nur zwei Methoxylgruppen, hat also die Formel $C_6H_2.CH_3.(OCH_3).OH.CO_2CH_3$ eines *Monomethyläthers des Methylesters der Methyl-β-resorcylsäure*. Die Substanz bildet farblose Nadeln vom F. 76—77° u. ist, trotzdem sie noch eine Hydroxylgruppe enthält, in Alkalien unl. Der durch Verseifung erhaltene Monomethyläther der Methyl-β-resorcyls., $CH_3.C_6H_2.(OCH_3).OH.CO_2H$, bildet farblose Nadeln vom F. 210°. Neben dem in Alkalien unl. Ester entstanden bei der Methylierung der β-Resorcyls. zwei in Alkalien l. Prodd., die eben erwähnte freie Säure und der Monomethyläther der β-Resorcyls., $OCH_3.C_6H_2.OH.COOH.(OCH_3 : OH : COOH = 1 : 3 : 4)$, F. 151°, identisch mit den von Tiemann und Parrisius beschriebenen Prodd. Es ergiebt sich hieraus, daß die Hydroxylgruppe der β-Resorcyls., welche der Methylierung wider-

steht, sich zu der Carboxylgruppe in o-Stellung befindet. Bei der Einw. von Äthyljodid findet keine Anlagerung von Alkyl direkt an den Kern statt. Vielmehr entsteht als Hauptprod. ein Monoäthyläther des Äthylesters der β-Resorcyls., $OC_2H_5.C_6H_3.OH.CO_2C_2H_5$, F. 53°, der sich in kalten Lgg. von Alkalien schwierig l. und von h. Alkalien in die in farblosen Nadeln vom F. 153—154° krystallisierende Mono-äthyl-β-resorcyls., $OC_2H_5.C_6H_3.OH.COOH$, verwandelt wird.

Zur Bestimmung der Stellung der Äthylgruppe in dieser S. wurde dieselbe mit Essigsäureanhydrid der Dest. unterworfen, u. es wurde dabei ein *Isoeuxanthondiäthyl-äther*, F. 185°, erhalten. Salicyls. giebt bei der Destillation mit Essigsäureanhydrid Diphenylenketonoxyd, $C_6H_4<\overset{CO}{O}>C_6H_4$, β-Resorcylsäure giebt Isoeuxanthon, $C_6H_3<\overset{CO}{O}>C_6H_3.OH$, und da die Monoäthyl-β-resorcyls. ein ähnliches Prod. liefert, muſs die Stellung der Gruppen OC_2H_5, OH und COOH 1 : 3 : 4 sein. Die der Äthylierung widerstehende Hydroxylgruppe befindet sich also zur Carboxylgruppe in o-Stellung. Tritt an Stelle der Carboxylgruppe die Gruppe COH, so hindert sie die Alkylierung der Hydroxylgruppe nicht; das Resorcylaldehyd giebt mit Alkyljodid den Dimethyläther, resp. den Diäthyläther, die durch Oxydation in die doppeltalkylierten SS. verwandelt werden, welche durch direkte Alkylierung nicht erhalten werden. Im *Resacetophenon* wird durch Methyljodid nur eine Hydroxylgruppe in die Alkoxylgruppe verwandelt, indem die in Alkalien unl. Verb. $C_6H_2(CH_3)(OCH_3)OH.CO.CH_3$ entsteht, während durch Äthyljodid beide Hydroxylgruppen alkyliert werden. — Der Vf. glaubt, daſs die Unlöslichkeit der anscheinend freie Hydroxylgruppen enthaltenden Methyläther der Resorcyls. und des Resacetophenons darauf zurückzuführen ist, daſs der Hydroxylsauerstoff Ketonform annimmt, daſs der ersten Substanz die nebenstehende Formel zuzuschreiben ist. — Bei der Einw. von Methyljodid auf das Natriumsalz des Gallacetophenons wurde als Hauptprodukt der in farblosen Nadeln, F. 77—78°, krystallisierende *Gallacetophenondimethyläther*, $C_6H(OH)(OCH_3)_2.CO.CH_3$, erhalten. Die *Oxime des 6-acetophenons*, F. 162—163°, *Chinacetophenons*, F. 149—150°, und *Resacetophenons* werden durch kurze Behandlung mit Essigsäureanhydrid in Monoacetylderivate verwandelt; F. derselben ist resp. 150—155°, 146—147°, 174—175° unter Zers. (J. Chem. Soc. London **67**. 990—99. Oktober. Yorkshire College.) BODLÄNDER.



John White jr., *Untersuchungen über die Sulfonphtaleïne. V. Über Sulfonphtaleïn und einige verwandte Verbindungen.* Es wurde *Sulfonfluoresceïn* (s. nebenstehende Formel) durch Erhitzung von Dioxybenzolsulfons. auf 160—170° dargestellt. Bei der Bromierung desselben entsteht hauptsächlich ein Dibromsubstitutionsprod. Bei Behandlung mit Phosphorpentachlorid werden die zwei Hydroxylgruppen und der Anhydridsauerstoff des Sulfonfluoresceïns durch vier Atome Chlor ersetzt. Es war nicht möglich, Sulfonfluoresceïn durch Erhitzung von Resorcin mit o-Sulfobenzoës. darzustellen. Es treten je nach den Umständen 4 oder 6 Mol. Resorcin mit der o-Sulfobenzoës. in Rk. Die Ermittelung der Zus. dieser Prodd. bot nicht vollkommen überwundene Schwierigkeiten, die hauptsächlich darauf beruhten, daſs die Verbb. ihr Krystallwasser bei 140° nicht vollständig abgaben. (Inaugural-diss. Johns Hopkins Univ. 1891; Amer. Chem. J. **17**. 545—56. Oktober.) BODL.



Walter Jones, *Sulfonphtaleïne aus o-Sulfo-p-toluylsäure.* Das aus Methylsaccharin dargestellte Ammoniumsalz der entsprechenden S. wurde mit 2 Mol. Resorcin erhitzt, wobei nach der Gleichung:

$$C_6H_3(CH_3)<\begin{matrix}CO.OH\\SO_2.ONH_4\end{matrix} + C_6H_4(OH)_2 = C_6H_2(CH_3)<\begin{matrix}CO\,.\,C_6H_3<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\\SO_2NH_4\end{matrix} + H_2O$$

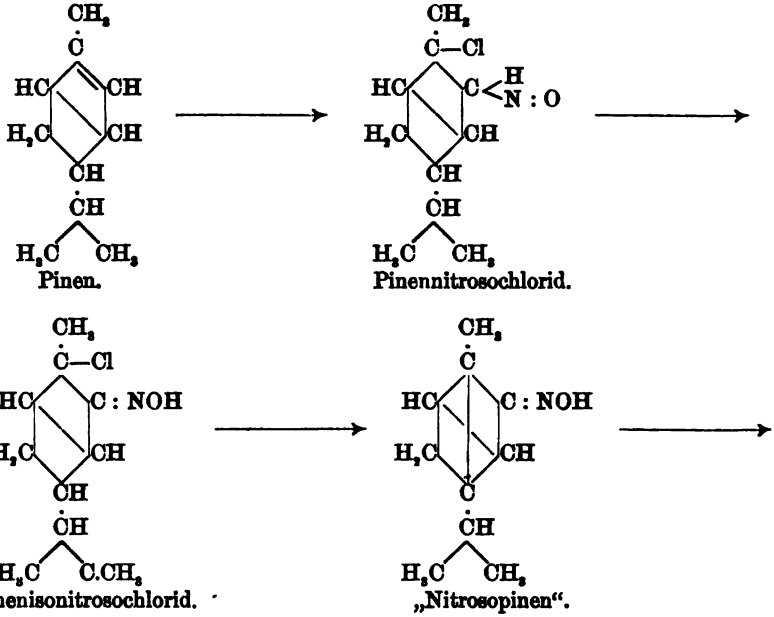
das *Ammoniumsalz der Methyldioxybenzoylbenzolsulfonsäure* erhalten wurde. Dieses wurde durch Kochen mit Bleioxyd in ein basisches Bleisalz verwandelt, in welchem von 4 Mol. der S. sechs H-Atome durch drei Atome Blei ersetzt sind, und welche 12 Mol. W. enthält. Aus diesem wurde durch H_2S die freie S. abgeschieden, welche mit 4 Mol. W. krystallisiert. Von ihren neutralen Salzen enthält das des Bariums 5, des Calciums 6, des Bleies 7 und des Silbers 2 Mol. W. Die Phenolhydroxylgruppen der S. konnten durch andere Säureradikale nicht ersetzt werden. Durch Erhitzung der S. auf 170° entsteht p-Methylsulfonfluoresceïn, $C_{20}H_{14}O_6S + H_2O$. Bei dessen Behandlung mit Phosphorpentachlorid werden die zwei Hydroxylgruppen und der Anhydridsauerstoff durch vier Atome Chlor ersetzt. Behandelt man das p-Methylsulfonfluoresceïn mit überschüssigem Brom, so entsteht ein Dibromsubstitutionsprod. $C_{20}H_{12}SO_6Br_2.2\,H_2O$, welches in alk. Lsg. die charakteristische Fluoreszenz des Eosins besitzt. Erhitzt man o-Sulfo-p-toluyls. mit Resorcin, so erhält man eine Verb. mit vier Resorcinresten $C_{32}H_{22}O_8S.3\,H_2O$ und eine mit sechs Resorcinresten $C_{44}H_{30}O_{10}S.4\,H_2O$. (Inauguraldiss. Johns Hopkins Univ. 1891; Amer. Chem. J. **17**. 556—69.) BODLÄNDER.

H. L. Wheeler, *Über Halogenadditionsprodukte der Anilide. Vorläufige Mitteilung.* Behandelt man eine Lsg. von m-Nitroacetanilid in Nitrobenzol mit Brom und setzt Lg. hinzu, so fällt eine ölige Fl., die durch wiederholtes Waschen mit trockenem Lg. von überschüssigem Brom befreit und zur Krystallisation gebracht werden kann. Der in hellgelben Prismen krystallisierende Körper hat die Formel $C_8H_8N_2O_3Br_2$, spaltet beim Erhitzen Bromwasserstoff ab und geht in p-Brom-m-nitroacetanilid über. Behandelt man den Körper mit Alkalien, NH_3 oder SO_2, oder krystallisiert man ihn aus A. um, so wird m-Nitroacetanilid regeneriert. Es bildet sich also zuerst ein Additionsprod. Es ist nicht wahrscheinlich, daſs das Brom sich an den Rest $NH.COCH_3$ anlagert, wobei der Stickstoff fünfwertig werden würde, weil Methyl-m-nitroacetanilid gleichfalls Brom anlagert und dann unter Abspaltung von HBr ein Substitutionsprod. bildet. Eine solche Abspaltung wäre in diesem Fall nicht möglich, weil an den Stickstoff kein Wasserstoff gebunden ist, der mit einem Bromatom austreten könnte. Vielmehr ist anzunehmen, daſs das Brom sich unter Lsg. einer Doppelbindung des Benzolkerns an diesen anlagert. Es scheint, daſs m-Nitroacetanilid unter Bildung sehr unbeständiger Prodd. mehr als ein Atom Brom addiert. Die Bromwasserstoffverb. des p-Brom-m-nitroacetanilids verhält sich ganz verschieden von dem isomeren Bromadditionsprod. des m-Nitroacetanilids. (Amer. Chem. J. **17**. 612—19. Univ. of Chicago.) BODLÄNDER.

William J. Pope, *o-Benzoësäuresulfinid.* Das käufliche Saccharin ist bekanntlich ein Gemisch des eigentlichen Saccharins, des o-Benzoësäuresulfinids, mit p-Sulfaminbenzoës. Man kann auf einfachstem Wege aus dem käuflichen Saccharin reines Saccharin durch Umkrystallisierung aus Aceton erhalten. Hierbei bildet das o-Benzoësäuresulfinid sehr gut ausgebildete, bis 2 cm lange Krystalle. Dieselben gehören dem monoklinen System an ($a:b:c = 2{,}7867:1:1{,}7187$, $\beta = 76°\,8'\,30''$) und sind begrenzt von $\{100\}$, $\{001\}$, $\{011\}$, $\{\bar{1}01\}$ und $\{210\}$. Die Krystalle spalten ausgezeichnet nach $\{100\}$. Ebene der optischen Axe ist die Symmetrieebene. Zwillingsbildung nach $\{\bar{1}01\}$ ist häufig. Besonders auffällig ist an den Krystallen eine starke Phosphoreszenz beim Zerbrechen. Die Lichterscheinung ist selbst im hellen Raume leicht zu erkennen; sie ist unabhängig von der Art, in der die Zerkleinerung ausgeführt wird, unabhängig auch davon, ob man die Krystalle nach der Spaltungsebene oder geneigt dazu zerkleinert. Es scheint sich von der

Trennungsfläche ein Licht schnell durch die beiden Bruchstücke fortzupflanzen. Bei der Bildung der Krystalle aus übersättigten Lsgg. tritt keine Phosphoreszenz ein. Die Phosphoreszenz wird nicht durch Hemimorphie hervorgerufen, da die Krystalle holoëdrisch sind, was durch Bestäubung mit Schwefel u. Mennige (Abwesenheit von Pyroelektrizität) u. durch die Ätzfiguren bewiesen wurde. Auch findet keine Bildung einer dimorphen Modifikation statt. (J. Chem. Soc. London **67**. 985—90. South Kensington. Oktober.) BODLÄNDER.

John L. Mead und **Edward Kremers**, *Vom Pinen zum Carvakrol.* Wie die Vff. schon vor der Veröffentlichung von BAEYER (**95**. I. 922) erkannten, ist der von URBAN und KREMERS (**94**. II. 239) durch Verseifung des Oxims, $C_{10}H_{14}NOH$, erhaltene Körper identisch mit *Carvakrol.* Der Nachweis der Identität wurde durch die physikalischen Eigenschaften der Verb. selbst, sowie ihres Dinitroderivates und der Sulfonsäure u. der Zus. von deren Salzen erbracht. Die Umwandlung vollzieht sich nach dem Schema:



(Amer. Chem. J. **17**. 607—11. Oktober.) BODLÄNDER.

Arthur A. Noyes u. **Rolfe M. Ellis**, *Synthese von Diphenylbiphenyl und dessen Identifizierung mit Benzerythren.* Der Vf. liefs Benzoldampf durch ein rotglühendes Rohr streichen u. erhielt hierdurch Biphenyl, welches nach der Methode von SCHULTZ in Brombiphenyl verwandelt wurde; letzteres giebt bei der Oxydation p-Brombenzoës., ist also p-Brombiphenyl. Brombiphenyl wurde in äth. Lsg. mit Natrium versetzt; die schnell eintretende Rk. wurde durch Abkühlung gemildert. Es schied sich eine unl. M. aus, die durch W. von Bromnatrium und Natrium befreit und mit k. Bzl. aufgenommen wurde. Aus der Lsg. in Bzl. wurde durch A. ein brauner, flockiger Körper niedergeschlagen, der sich nicht reinigen liefs. Die in k. Bzl. unl. Substanz sublimiert beim Erhitzen und wurde hierdurch gereinigt; die Verb. ist nach Zus. u. DD. *Diphenylbiphenyl*, $C_6H_5.C_6H_4.C_6H_4.C_6H_5$, in welchem die Phenylgruppen die p-Stellung in bezug auf die mittlere Bindung einnehmen. Die Ausbeute beträgt nur 5% der theoretischen. F. der Substanz ist 317°, K_{18}. 428°, K_{760}. unter 520°. Die Verb. ist unl. in sd. A., Ä., Chlf., CS_2 und in k. Bzl., swl. in sd. Bzl. Sie ist verschieden von dem s-Triphenylbenzol, K_{717}. 459°, F. 170°, aber identisch mit dem von SCHMIDT u. SCHULTZ durch Überhitzen von Benzoldampf dargestellten *Benzerythren*, als dessen F. 308° und K. weit über 360° angegeben wird. (Amer. Chem. J. **17**. 620—22. Massachusetts Inst. of Technology. Oktober.) BODLÄNDER.

A. Béhal, *Konstitution der bei der Oxydation der inaktiven Campholensäure erhaltenen Säuren.* Die früher (S. 447) erhaltene S. $C_6H_{10}O_4$ ist die asymmetrische Dimethylbernsteins. $\begin{matrix}\mathrm{COOH.C{-}CH_2CO_2H}\\ \diagup\quad\diagdown\\ \mathrm{CH_3\quad CH_3}\end{matrix}$. Zur Identifizierung wurde dieselbe synthetisch dargestellt: Der durch Einw. von Bromisobuttersäureester auf Natriummalonsäureester nach der Gleichung:

$$\mathrm{CO_2C_2H_5{-}C(CH_3)Br + NaCH(CO_2C_2H_5)_2 = NaBr + CO_2C_2H_5{-}C(CH_3)_2{-}CH(CO_2C_2H_5)_2}$$

entstandene Ester wurde verseift und trocken destilliert. Dabei wurde das Anhydrid erhalten, welches sich in Ggw. von W. in eine zweibasische S., F. 143—144° verwandelte. Aus dem Anhydrid wurde das Anilid, F. 185°, und Phenylimid, F. 86°, dargestellt. Diese Eigenschaften stimmen mit den früher (S. 447) angegebenen der S. $C_6H_{10}O_4$, der inaktiven Campholens. überein. — Die S. $C_7H_{12}O_4$ wird als Trimethylglutars. (I.) betrachtet, die dreibasische Hydroxycamphorons. hat dann Formel II. Die Formel I. soll durch Darst. der symm. Dimethylglutars. kontrolliert werden.

I. $\mathrm{CO_2H{-}C(CH_3)_2{-}CH_2{-}CH_2COOH}$.

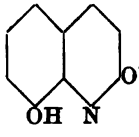
II. $\mathrm{CO_2H{-}C(CH_3)(CH<\begin{matrix}CH_2{-}CO_2H\\ CH_2{-}CO_2H\end{matrix})}$.

Vf. begründet, dafs er eher als TIEMANN (S. 787) ausgesprochen habe, dafs die S. $C_6H_{10}O_4$ mit der asymm. Dimethylbernsteins. identisch sei. — Entgegen den Angaben von TIEMANN, dafs es nur ein Campholenolakton gäbe, hält Vf. seine früheren Angaben aufrecht. Es existiert ein der aktiven Campholens. entsprechendes, aktives Lakton. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 465—68. [30/9.*].) HESSE.

Paul Cohn, *Über Tetraalkyldiamidoazonaphtalin. α-Dimethylnaphtalin*, K. 272°, wird durch Einleiten von Stickoxyd in seine alkoh. Lsg. in *Tetramethyldiamidoazo-*

naphtalin-α, F. 145°, dessen Pikrat sich bei 180° zers., verwandelt. Dieses sogen. Azylin wird durch Zinnchlorür und HCl zu dem von PAUL FRIEDLÄNDER und P. WELMANNS beschriebenen p-Amidodimethylnaphtylamin reduziert, woraus man auf die p-Stellung der Substituenten in dem Gemenge eines Mono- und eines Dinitroprod. verwandelt. — Aus α-Naphtylamin, Äthyljodid und konz. KOH bei 120° erhält Vf. *Diäthylnaphtylamin*, K. 284°, welches durch Stickoxyd analog in *Tetraäthyldiamidoazonaphtalin*, F. 143°, dessen Pikrat bei 200° schm., verwandelt wird. — Bei 180° erhält Vf. analog *Dipropylnaphtylamin*, K. über 300°, D^{20}. 0,9935, dessen Chlorhydrat wl. in HCl ist, dessen Jodhydrat gelbliche Nadeln bildet, dessen Chloroplatinat sich bei 212° zersetzt. Bei der Einw. von Stickoxyd auf die Dipropylverb. wurden reine Verbb. nicht isoliert. (Monatshefte f. Chemie **16**. 798—806. 10/10. [11/7.*] Wien. Chem. Univ.-Lab. Prof. ED. LIPPMANN.) FROMM.

Julius Diamant, *Über die direkte Einführung von Hydroxylgruppen in Oxychinoline.* Schmilzt man o-Oxychinolin mit der zehnfachen Menge NaOH nach vorheriger Überführung der Oxyverb. in ihr Natriumsalz, vorsichtig unter langsamer Temperatursteigerung, so entweicht bei 350° Wasserstoff und bei 380° erreicht diese Entw. von Wasserstoff ihren Höhepunkt. Aus der Schmelze erhält man ein *Dioxychinolin*, wl. in allen Mitteln, l. in sd. Amylalkohol, ll. in Boraxlsg., F. über 260°, welches mit keinem der bereits bekannten Dioxychinoline identisch ist. Die HCl-Verb. dieses neuen Dioxychinolins verliert bei 100° HCl + H_2O, durch Essigsäureanhydrid wird die Dioxyverb. in ein Monoacetylderivat, F. 244—247°, übergeführt; weitere Acetylierung ist unmöglich. Da das neue Dioxychinolin bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lsg. α-Oxychinolins. in guter Ausbeute liefert, ist es als B_1-P_α-*Dioxychinolin*:



anzusprechen. — Wird das Dioxychinolin abermals mit NaOH verschmolzen, so entwickelt sich zwischen 360 und 380° wieder Wasserstoff und es entsteht ein *Trioxychinolin*, l. in Boraxlsg., F. 310°, welches über seine Salzsäureverb. $C_9H_7NO_2.HCl + 2H_2O$ gereinigt wird, eine Diacetylverb., F. 225—228°, liefert und dessen Konstitution bisher nicht bestimmt werden konnte. Schmilzt man o-Oxychinolin mit NaOH, bis die bei 380° lebhafte Wasserstoffentw. sich gemäßigt hat, und erhitzt dann auf 390—400° weiter, so bildet sich unter erneuter Wasserstoffabgabe das Trioxychinolin direkt. (Monatshefte f. Chemie **16**. 760—72. 10/10. [20/6.*] Wien. I. Univ.-Lab.) FROMM.

H. Weidel und **E. Murmann**, *Zur Kenntnis einiger Nitroverbindungen der Pyridinreihe.* Die Ausbeute von 30% der Theorie, welche O. FISCHER und RENOUF bei der Sulfonierung des Pyridins erhielten, erhöhen Vff. bis auf 65% dadurch, daß sie dem Sulfonierungsgemisch entwässertes Aluminiumsulfat hinzufügen. Andere Sulfate üben diese übertragende Wirkung nicht aus, Ferrisulfat wirkt geradezu hindernd. Bei dieser Rk. erhalten Vff. die von FISCHER und RENOUF beschriebene β-Sulfos., deren Ammoniumsalz krystallwasserfreie, monokline Krystalle bildet (a : b : c = 1,5866 : 1 : 2,2897). Dies Ammonsalz wird bei 170—175° ein bis zwei Stunden mit KOH verschmolzen und liefert so das bereits bekannte β-Oxypyridin, F. 129°. Wie MARCKWALD vorausgesagt hat, läßt sich das Oxypyridin analog der α'-Oxynikotins. und der α'-Aminonikotins., aber im Gegensatz zum Pyridin selbst u. seinen Homologen nitrieren. Bei direkter Nitrierung des Oxypyridins oder seines Acetylprod. werden diese Verbb. zerstört unter Bildung von Oxals. Nur wenn man das Acetyloxypyridin in Essigsäureanhydrid löst und in die gekühlte Lsg. allmählich mit salpetriger S. gesättigte HNO_3 einträgt und das erhaltene Prod. vereift, erhält man

drei Nitroprodd. *Dinitrooxypyridin* l. in sd. W., in Ä. und Bzl., F. 133°, dessen Natriumverb. analysiert wurde u. dessen Reduktionsprod. sehr zersetzlich ist. Ferner entsteht ein *Mononitro-β-oxypyridin*, l. in sd. W., wl. in Bzl. und Ä., F. 210—211°, dessen Reduktionsprod. beständiger ist. Endlich entsteht ein anderes *Mononitrooxypyridin*, unl. in Bzl. u. Ä., swl. in sd. W., F. 295—298° unter Zers. Das Dinitroprod. ist stets, auch bei Verwendung geringerer Mengen von HNO_3, das Hauptprod. (Monatshefte für Chemie **16**. 749—59. 10/10. [11/7.*] Wien. I. Univ.-Lab.) FROMM.

N. A. Orlow, *Über eine Alaunverbindung des Cocaïns.* Ein Gemisch von Lsgg. von reinem Cocaïnsulfat und reinem schwefelsauren Aluminium wird so weit eingedampft, daſs die abgekühlte Lsg. keine sofortige Krystallabscheidung liefert. Durch Zusatz eines Kaliumalaunkrystalles erhält man aus dieser Lsg. prachtvolle oktaëdrische Krystalle von Cocaïnalaun. (Pharm. Z. f. Ruſsland **34**. 577. 10/9. [August 1895]. Kostroma.) v. SODEN.

Physiologische Chemie.

A. Hébert, *Notix über den Pflanzensaft.* Vf. untersuchte den Pflanzensaft aus zwei Pflanzen des französischen Congos. — Wasserliane. Beim Einschnitt flieſst aus derselben erst eine wss. Fl., dann nach einiger Zeit ein Gummi. — *Untersuchung der Flüssigkeit.* 4,5 m der Liane liefern 1 l Fl., welche sich ziemlich lange aufbewahren läſst, nach einiger Zeit beginnt infolge Gärung die Entw. von H_2S. Die untersuchte Probe hatte diesen Geruch bereits, sie war gegen Lackmus neutral, beim Verdampfen gab die Fl. 0,480 g Trockensubstanz, aus welcher 0,176 g Asche erhalten wurde. Die Trockensubstanz enthielt stickstoffhaltige Verbb., die Asche enthielt Cl, H_2S (Spuren), CO_2, Phosphors. (Spuren), Eisenoxyd, Kalk (Spuren) und Kali (Spuren). Der relativ groſse Eisengehalt (14,2% Eisenoxyd) der Asche entsprach einem beträchtlichen Eisengehalt des Holzes. Ein Stück desselben, welches 14,4% W. und 3,14% Asche enthielt, gab 0,17 g Fe_2O_3 für 100 Tle. Holz. — *Untersuchung des Gummis.* Dasselbe bestand aus 80% W., 19,3% organ. Substanz und 0,7% Asche, letztere enthielt CO_2, H_2S, Phosphors. (Spur), Cl, Thonerde, Fe_2O_3, Kalk, Magnesia u. Kali. Das Gummi reduzierte FEHLING'sche Lsg. nicht direkt, war l. in angesäuertem W. u. reduzierte dann FEHLING'sche Lsg. Nach dem Invertieren mit H_2SO_4, Neutralisation durch $CaCO_3$ und Konzentrieren im Vakuum wurde ein Sirup erhalten, der nicht zur Krystallisation zu bringen war, durch die Rotfärbung mit Orcin wurde die Anwesenheit eines Zuckers mit sechs C-Atomen wahrscheinlich gemacht, durch Hydrolyse wurde kein Furfurol gebildet, der Sirup war rechtsdrehend.

Saft des Paradiesfeigenbaums (Musa paradisica). Der Saft enthält einen Farbstoff, welcher Leinwand rötlichgrau färbte, der Farbstoff scheidet sich bald in rosafarbenen Flocken aus, die abfiltrierte Lsg. färbt nicht mehr. Die Lsg. reduzierte FEHLING'sche Lsg. erst nach dem Invertieren, die Trockensubstanz (0,842 g pro Liter) enthielt 0,520 g organische Substanz und 0,322 g Asche. Die organische Substanz bestand wesentlich aus Tannin und aus Spuren von Acetaten, die Asche enthielt Cl, CO_2, H_2S, Thonerde, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Kali und Natron. Bei Zusatz von Bleiacetat bildete sich ein Nd., welcher bei Zers. durch HCl ein gelbes Öl gab (Ölsäure). Der in einer Menge von 0,666 g pro Liter vorhandene Farbstoff lieſs sich schlecht reduzieren. Eine eingehendere Unters. konnte der geringen Menge wegen nicht vorgenommen werden.

Saft der Weinrebe. Derselbe wurde im Vakuum bei einer Temperatur unter 50° eingedampft, das Destillat enthielt wahrscheinlich Formaldehyd. Die konz. Fl. reagierte etwas alk., war von gelbl. Farbe, gab die NESSLER'sche Rk. auf NH_3-Salze, reduzierte $AgNO_3$, bildete mit Bleiacetat einen Nd. und gab mit sehr verd. Eisen-

chloridlsg. eine grüne Färbung. Der durch Behandlung mit Bleiacetat und H_2S und Eindampfen auf dem Wasserbade erhaltene Sirup gab mit Phenylhydrazin Glucosazon, F. 205°. Der Nachweis des Tannins wurde nach dem Verf. von A. GAUTIER bewirkt. Die Trockensubstanz des Saftes betrug 1,173 g pro Liter, dieselbe bestand aus 0,796 g organ. Substanz und 0,387 g Asche. Letztere enthielt Cl, CO_2, H_2S, Phosphorsäure (Spur), Eisenoxyd, Thonerde, Kalk, Magnesia und viel Kali. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 927—32. 5/10. Paris. Labor. der medizinischen Fakultät.) HESSE.

Béla von Bittó, *Neuere Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der roten Paprikaschote.* Vf. stellte sich die qualitative und möglichst auch quantitative Unters. des schon von STROHMER (**84**. 557) beschriebenen Ätherextraktes von Paprikasamen zur Aufgabe. — Über die allgemeinen Eigenschaften und die Elementarzusammensetzung des Ätherextraktes teilt Vf. mit, daſs derselbe ein gelblich-braunes, leicht bewegliches, über Schwefel im Vakuum grün werdendes Liquidum von angenehm aromatischem Geruch ist. Vf. nennt es Capsicumsamenöl. $D^{15,5}$. 0,910 95; Jodzahl nach HÜBL 119,5; KÖTTSDORFER'sche Zahl 187,2; enthält 11,35% H und 76,35% C. — Die Bestimmung der freien Fettsäuren des Öles ergab durch Titration mit halbnormal alkoh. Kalilauge oder mit $^1/_{10}$N.-Lauge auf Palmitins. berechnet freie S. in den ursprünglichen Samen 0,64%, im trocknen Samen 0,70%, im Öl (Ätherextrakt) 2,75%. Der gröſste Teil der freien SS. ist Palmitins., der kleinere Stearins. u. Öls. — Zur Bestimmung der Glyceride stellte Vf. fest, daſs die Hauptmenge derselben das Triolein ausmacht, gemengt mit sehr wenig Tripalmitin u. Tristearin. — Über die wirksamen Stoffe des Paprikasamens wird mitgeteilt, daſs durch Neutralisieren der äther.-alkohol. Lsg. mit KOH in der Kälte, Abdestillieren von Ä. und A., Lösen der Seife in W., Entfernen der Glyceride aus der Lsg. durch Petroläther (K. 55°) und Extrahieren der Seifenlsg. mit Ä. aus 100 g Öl (Ätherextrakt), 0,2 g unreinen wirksamen Stoffes erhalten wurden. Gereinigt bildet derselbe sauer reagierende weiſse Krystalle, sll. in Chlf. und Ä., zl. in PAe., wl. in absol. A., unl. in W., l. in Alkali. Die Lsg. hat einen äuſserst brennenden Geschmack u. entwickelt beim Erhitzen sehr unangenehme, die Schleimhäute stark angreifende Dämpfe. Die eingehendere Unters. muſste aus Mangel an Material unterbleiben. — Beiträge zur Kenntnis der Farbenstoffe des Öles der Paprikasamen lieferte Vf., indem er spektroskopisch feststellte, daſs die lebhaft grüne Farbe der freien Fettss. des Öles von Chlorophyll herrührt. Die Glyceride sind braun und gehen, wie erwähnt, in Grün über, ebenfalls nachweislich infolge geringen Chlorophyllgehaltes. — Über nicht verseifbare Substanzen des Öles der Paprikasamen. Höhere AA., Cholesterin, organische Schwefelverbb. konnten nicht nachgewiesen werden. — Über den Lecithingehalt des Öles der Paprikasamen sowie der Samen selbst. Das Öl enthält 0,166% Lecithin, die Samen ergaben nach der SCHULZE'schen und STEIGER'schen Methode 1,82% u. der alkoh. Extrakt derselben 0,36% in der lufttrockenen u. 0,40% Lecithin in der trockenen Substanz.

Über die Kohlenhydrate des Samens. Von diesen scheint nur ein wahres Kohlenhydrat, nämlich Dextrose, oder ein bei der Hydrolyse Dextrose gebendes vorhanden zu sein. Dagegen wurden 8,29% Pentosen = 7,29% Pentosane gefunden. Galaktose, Seminose (Mannose), Stärke und Rohrzucker waren nicht nachweisbar. Wahrscheinlich sind also die Pentosen und die geringen Menge Dextrose als Bestandteile eines komplizierten Kohlenhydrates aufzufassen. — Des weiteren berichtet Vf. über ein bisher unbekanntes Kohlenhydrat des Samens, das aus einer Pentose- und auch wahrscheinlich Galaktosegruppe besteht, das durch Behandeln mit Kali den Samen entzogen werden kann und nach seinen Eigenschaften offenbar zu den Pflanzenschleimen gehört. — Weitere Beiträge zur Kenntnis der Zus. der

Samenlager bildet eine neue Analyse: Feuchtigkeit 12,14; Asche 10,42; Atherextrakt 7,46; stickstoffhaltige Substanz 27,16; Rohfaser 9,82; Rohfaser mit Essigs. und KOH 9,42; Proteïn 13,94; Proteïnstickstoff 2,23; Amidstickstoff 0,224; Ammoniakstickstoff 0,196; N-freie Extraktivstoffe 33,39. Die Zus. der Asche ist folgende: K_2O 54,69; Na_2O 3,68; MgO 3,28; CaO 3,89; Fe_2O_3 0,73; Al_2O_3 und MnO Spuren; CO_2 17,22; P_2O_5 7,79; SO_3 6,89; Cl 2,39; SiO_2 3,08; dem Chlor äquiv. Menge Sauerstoff 0,54; Lecithin in dem lufttr. Samenlager 4,65, im trockenen 5,29. (Math. naturw. Ber. Ungarn **12**. II. 299—320. Oktober. [18/2.] Budapest.) HAEFCKE.

K. Mitjukoff, *Über das Paramucin.* Diese Substanz unterscheidet sich von dem Pseudomucin hauptsächlich durch ihre Fähigkeit, CuO in alk. Lsg., ohne vorheriges Kochen mit verd. SS., zu reduzieren u. wurde aus dem gallertartigen Inhalt einer Eierstockcyste als HCl-Verb. abgeschieden. Weifses Pulver, in W., A., Ä. unl., in Kalilauge unter Zers. l., wobei neben einer albuminartigen Substanz u. Albumose ein Kohlenhydrat entsteht. Letzteres verliert mit alkoh. HCl rasch seine reduzierende Fähigkeit, welche jedoch durch Erhitzen mit verd. wss. HCl wieder zum Vorschein kommt. Das Kohlehydrat vergärt nicht mit Hefe u. scheint kein Osazon zu bilden. Die Zus. des Paramucins steht der des Metalbumins von HAMARSTEN sehr nahe: C 51,76%, H 7,76%, N 10,7%, S 1,09%, O 28,69%. (Arch. f. Gynäkol. **49**. 278; Centr.-Bl. f. med. Wiss. **1895**. 737—38. 19/10.) V. SODEN.

Frank Clowes, *Die Atembarkeit der Luft, in der eine Kerze bis zum Erlöschen gebrannt hat.* Der Vf. hat (**95**. I. 418) gezeigt, dafs eine Kerze erlischt, wenn die Luft weniger als 16,5% Sauerstoff enthält. Etwa dieselbe Zus. hat die vom Menschen ausgeatmete Luft, nämlich 3,7% CO_2, 15,9% Sauerstoff, 80,4% Stickstoff. Der Vf. giebt an, dafs nach Ansicht mehrerer Physiologen noch Luft mit einem weit geringeren Sauerstoffgehalt ohne Schaden eingeatmet werden könne; ein Gehalt von 10% Sauerstoff sei die untere Grenze der Atembarkeit (?). Die Annahme, dafs man, um Rettungsverss. zu unternehmen, nicht in einen Schacht etc. steigen dürfe, in dem eine Kerze erlischt, sei daher falsch. Die Leuchtgasflamme bietet ein besseres Kriterium dafür, ob die Luft atembar ist, da sie erst erlischt, wenn der Sauerstoffgehalt auf 11,3% gesunken ist. (British Assoc. [Section B.] Ipswich Meeting; Chem. News **72**. 177. 11/10.) BODLÄNDER.

W. Filehne u. **H. Kionka**, *Über die Blutgase Normaler und Morphinisierter in Ruhe und Muskelthätigkeit und über die Bedeutung des Lungenvagus und der zentripetalen Muskelnerven für den Arterialisationsgrad des Aortenblutes.* Aus den gewonnenen Resultaten sei hervorgehoben, dafs bei der Muskelthätigkeit in gleicher Weise die Sauerstoffaufnahme u. Kohlensäureabgabe gegenüber der in der Ruhe der Muskeln wächst, gleichviel, ob die Tiere unversehrt, oder ob die Nerven zwischen den betreffenden Muskeln u. dem Atemzentrum zerschnitten sind. Hingegen ist bei Unterbrechung der Nervenverb. im Aortenblute eine Abnahme an Sauerstoff infolge Muskelarbeit eingetreten. Da beim normalen Tiere bekanntlich der Sauerstoffgehalt durch Muskelarbeit steigt, ist die Erregung des Atemzentrums durch die dasselbe mit den arbeitenden Muskeln verbindenden Nerven bedingt. — Infolge der Durchschneidung der Vagi nimmt der Gehalt an Sauerstoff, sowohl als an Kohlens. im Blute ab. — Bei der durch subkutane Injektion gröfserer Mengen Morphin erzeugten periodischen Atmung wird diese nicht durch die Blutgase hervorgerufen, denn bei verhältnismäfsig hohem Sauerstoff- und niederem Kohlensäuregehalt atmet das Tier, während umgekehrt bei geringem Kohlensäure- und hohem Sauerstoffgehalt die Atmung aussetzt. (PFLÜGER's Arch. **62**. 201—48. Breslau. Pharmakol. Inst.) SIEGFRIED.

Kaufmann, *Bildung des Glykogens im tierischen Organismus.* Entgegen den herrschenden Anschauungen behauptet Vf., dafs das Glykogen als solches aus der

Leber durch das Blut in die Muskeln etc. gebracht und dort nicht aus Blutzucker gebildet wird, denn nach Exstirpation der Leber bei Tieren wird der Glykogengehalt der Muskeln u. Organe rasch vermindert, auch wenn reichlich Traubenzucker in die Gefäße injiziert wird. Nach einer Mahlzeit ist der Glykogengehalt des Blutes vermehrt, bei Hunger vermindert. Durchschneidung des Rückenmarkes auf der Höhe des ersten Rückenwirbels verursacht starkes Ansteigen des Glykogengehaltes im Blute. (Comptes rend. Soc. Biol. **1895**. 277. 6/4.; Centr.-Bl. f. Physiol. **9**. 443—44. 5/10.) SIEGFRIED.

A. Dastre, *Zur Lehre des nicht transportablen Glykogens.* Glykogen wird nicht als solches aus der Leber vom Blute aufgenommen, sondern, nachdem es in Traubenzucker verwandelt ist. Aus diesem Blutzucker bildet sich dann in den Muskeln wieder Glykogen. Die äußerst geringen Mengen Glykogen, welche im Blute nachweisbar sind, finden sich nicht im Plasma, sondern in den geformten Elementen. (Comptes rend. Soc. Biol. **1895**. 6/4.; Centr.-Bl. f. Physiol. **9**. 444. 5/10.) SIEGFRIED.

E. Gley, *Weitere Mitteilungen über die physiologischen Wirkungen des Ouabaïns.* Ouabaïn wirkt lähmend auf Bulbus u. Rückenmark. Weniger als 0,01 mg desselben ruft beim Frosche systolischen Stillstand des Herzens hervor. (Comptes rend. Soc. Biol. **1895**. 37. 1911; Centr.-Bl. f. Physiol. **9**. 435. 5/10.) SIEGFRIED.

Gärungschemie und Bakteriologie.

A. Dastre, *Löslichkeit der Fermente in Alkohol.* Die Enzyme sind in verd. A. l. und wirksam. Nach ihrer Löslichkeit und Wirksamkeit ordnen sie sich folgendermaßen: am löslichsten und wirksamsten ist das Enzym, welches Gaulterin in alkoh. Lsg. spaltet, dann folgen Trypsin (unter A. aufbewahrte Pankreas verdaut sich teilweise selbst unter Bildung von Tyrosin), Pankreasdiastase, Pepsin, Ptyalin und schließlich Emulsin, das in 8%ig. A. unwirksam ist. (Comptes rend. Soc. Biol. **1895**. 414. 25/5.; Centr.-Bl. f. Physiol. **9**. 435. 5/10.) SIEGFRIED.

Hiepe, *Über die fraktionierte Gärung des Rohrzuckers mit reinen Hefen.* Zur Verwendung kamen die nachstehenden Hefen: Sacch. cerevisiae 12a, 60, 84, 258, 304, sämtlich Unterhefen aus JÖRGENSEN's Sammlung; Sacch. cerevisiae Chesters, — Combes, beides obergärige Hefen; Sacch. Pastorianus I. und II., — ellipsoideus I. und II., — Exiguus. Um gleiche Mengen der Hefen für die Verss. zu erhalten, ohne, wie beim Abwägen der abgepreßten Hefen, der Gefahr einer Infektion der Hefen ausgesetzt zu sein, säte Vf. kleine Mengen der in Rohrzuckerlsg. aufbewahrten Reinkulturen in gleiche Mengen derselben Würze aus und ließ diese unter gleichen Umständen gären. Diese gleiche Hefemengen repräsentierenden Fll. wurden zu 10%ig. Rohrzuckerlsgg. gesetzt u. von diesen Proben zur Unters. entnommen, die erste vor dem Hefezusatz, die zweite 3—4 Minuten nach dem Hefezusatz, die folgenden aller 24 Stdn. In den filtrierten Proben wurde bestimmt: invertierter Rohrzucker, vergorene Substanz, vergorene Dextrose, vergorene Lävulose. Die bei der Unters. erforderliche Inversion des Rohrzuckers wurde in der Weise bewirkt, daß etwa 10 ccm der Fl. mit etwas Hefe bei 57—59° 5—7 Stdn. und hierauf über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen wurden. So wurden übereinstimmende Resultate erhalten, während mit Hefe und Chlf. bei Zimmertemperatur, sowie mit Hefewasser aus zerquetschter Hefe keine brauchbaren Ergebnisse erzielt wurden. Bezüglich der Inversion wurde gefunden, daß innerhalb 5 Min. von Chesterhefe die kleinste Menge Rohrzucker (1,95%), von Unterhefe 84 die größte (58,85%) invertiert wurde. Unterhefe 84 und 304 brauchten zur vollständigen Inversion nur 24 Stdn., Sacch. exiguus 11 Tage, Chesterhefe 7 Tage. Die Angabe O'SULLIVAN's, daß die Inversion anfangs

sehr schnell, gegen Ende sehr langsam vor sich geht, fand Vf. in seinen Verss. bestätigt; doch glaubt er, die frühere Annahme, dafs bei Bierwürzen sämtlicher aus dem Malz stammender Rohrzucker innerhalb der ersten 24—30 Stdn. invertiert wird, bezweifeln zu müssen. Enge Beziehung scheint zwischen Invertierungs- u. Vergärungsvermögen einer Hefe nicht zu bestehen; so braucht Hefe 304 (Typus Saaz) 24 Stdn. zur Inversion, 10 Tage zur Gärung, Sacch. ellipsoideus I. 48 Stdn., bezw. 9 Tage. Im allgemeinen entspricht jedoch lange Inversionsdauer einer lang dauernden Gärung (besonders treffend bei Chesterhefe und Sacch. exiguus).

Bisher wurde angenommen, dafs der Rohrzucker nach den Gesetzen der Diffusion in die Hefezelle eindringt und daselbst invertiert wird; dies bestreitet Vf., weil die Dauer der Diffusion direkt proportional der Konzentration sei, eine 10%ige Rohrzuckerlsg. indes nicht die doppelte Zeit zur Inversion brauche, wie eine 5%ig., und weil ferner die Fl., wenn Diffusion bei der Invertierung das regulierende Agens sei, mehr Dextrose wie Lävulose (diffundiert langsamer) enthalten müsse, was nicht der Fall ist. Da es unwahrscheinlich ist, dafs die Invertase die Hefezelle verläfst, so ist Vf. der Ansicht, dafs die Inversion innerhalb der Zelle eng verbunden mit dem Plasma stattfindet, dafs jedoch Ein- und Austreten des Zuckers, bezw. seiner Spaltungsprodd. bezüglich der Hefezelle nichts mit der Diffusion im gewöhnlichen Sinne zu thun habe.

Dextrose und Lävulose wurden binnen 24 Stdn. im Minimum von Hefe 258 (1,27% Dextrose, 0,19% Lävulose), im Maximum von Hefe 304 (22,88%, bezw. 14,04%) vergoren. Diese bedeutenden Unterschiede sind um so auffallender, als diese beiden Hefen dem Typus Saaz zugehören. Bei Dextrose setzte die Gärung sehr kräftig ein, erreichte während der zweiten 24 Stdn. das Maximum u. liefs dann sehr schnell nach; mit Lävulose begann die Gärung viel langsamer und erreichte das Maximum erst in den vierten 24 Stdn. Der Verlauf war jedoch bei den verschiedenen Hefen nicht so gleichmäfsig; das Maximum schwankte zwischen dem zweiten und fünften Tage. Gegen Ende der Gärung näherten sich die vergorenen Mengen der beiden Zuckerarten u. in allen Fällen verschwanden beide Zucker gleichzeitig. Vf. glaubt, dafs bei diesen Erscheinungen Viskosität der Lsg., Schrumpfung der Hefezellen und Zunahme des A. mitwirken.

In einigen Verss. wurde der Verlauf der Vergärung von nach oben beschriebenem Verf. invertierten und nicht invertierten Rohrzuckerlsgg. verglichen. Die nicht ganz vollständigen Resultate lassen auf eine Verminderung der Gärgeschwindigkeit während des Inversionsprozesses schliefsen. Vf. zieht aus seinen Versuchen noch praktische Schlüsse hinsichtlich der Verwendung von Rohrzucker in der Hopfenpfanne u. zum Aufkräuseln. (Journ. of the Federated Institutes of Brewing **1895**. 288—322; Wchschr. Brauerei **1895**. 983—85.) SCHMITZ-DUMONT.

W. Kedrowski, *Über die Bedingungen, unter welchen anaërobe Bakterien auch bei Gegenwart von Sauerstoff existieren können.* In Reinkulturen leben anaërobe Bakterien nur bei Abwesenheit von Sauerstoff, in nichtsterilisierten Medien, wo sich auch andere Mikroorganismen entwickeln, kommen sie selbst bei völlig unbehindertem Zutritt von Luft fort. Aus dieser Thatsache folgerte schon PASTEUR, dafs die anaëroben Bakterien unter den gewöhnlichen Bedingungen in der Natur nur Dank der Symbiose mit anderen Bakterien fortkommen, deren Verhalten zum atmosphärischen Sauerstoff gerade das entgegengesetzte ist. Vf. hat diese Frage weiter verfolgt und dabei untersucht, welche Bakterien die Anaëroben begleiten und ihre Existenz in O-haltigen Kulturen bedingen. Es dienten hierfür anaërobe Bakterien, die Vf. in einer in Buttersäuregärung befindlichen M. vorfand (**94**. II. 48), und die der Kürze halber als „Clostridium butyricum" bezeichnet sind. Diese sowohl, wie der Tetanusbacillus wuchsen in der That in den gewöhnlichen flüssigen Nährsubstraten bei Sauertoff-

zutritt, wenn auch nicht mit allen daraufhin geprüften Aëroben, so doch mit der überwiegenden Mehrzahl derselben. Zu letzteren gehörte ein das Clostridium begleitendes Stäbchenbakterium, welches mit dem Bac. subtilis grofse Ähnlichkeit besitzt; in Symbiose gedeihen die beiden Anaëroben ferner mit dem Bac. prodigiosus, mit Sarcinearten, Bac. pyocyaneus, weifser Hefe und Microc. agilis (bei Zimmertemperatur gezüchtet). Die Angaben, welche Novy über die Symbiose des Bacillus des malignen Ödems mit einigen Aëroben gemacht hat, kann Vf. also bestätigen (**94.** II. 873).

Die zweite Aufgabe bestand nun darin, das Wesen der soeben geschilderten Symbiose zu ergründen. Nach Hesse (**93.** II. 826) sind die Aëroben im stande, O aus der Luft zu absorbieren; Chlopin (Wratsch 1893) glaubt sogar, dafs dieselben O_2 auch aus den Nährböden aufnehmen, wenn diese flüssig sind; obwohl diese Thatsachen sehr zu gunsten der Pasteur'schen Theorie sprechen, wonach die Aëroben den Sauerstoff des Nährbodens aufnehmen und dadurch diesen für das Wachstum der Anaëroben geeignet machen, so kann es sich doch auch noch um die Bildung eines fermentartigen Stoffes handeln, der das Gedeihen der Anaëroben selbst bei Luftzutritt möglich macht. Diese letztere Ansicht glaubt Vf. durch seine Verss. als bestätigt hinstellen zu dürfen, denn die Anaërobiose fand z. B. selbst in Gemeinschaft mit aëroben Bakterien dann statt, wenn ein kontinuierlicher Luftstrom durch die Kulturflüssigkeiten geleitet wurde. Jedoch läfst es Vf. dahingestellt sein, ob dieser das anaërobe Wachstum begünstigende Stoff wirklich ein Enzym ist, vielmehr vermutet er Stoffwechselprodukte der Aërobiose, die O aufzunehmen vermögen, also leicht oxydierbar sind. (Z. Hyg. **20.** 358—75. Pathol.-anat. Inst. Moskau.) Proskauer.

Fritz Kiessling, *Die Bedeutung der Chemie für die Diagnose der Mikroorganismen.* Vf. weist darauf hin, dafs die Chemie zur Differenzierung verschiedener Mikroorganismen der gleichen Klasse ein sehr wertvolles Hilfsmittel geworden sei. Dies gelte namentlich für den Cholerabacillus und die ihm nahestehenden Vibrionen, sowie für den Typhusbacillus und die typhusähnlichen Bakterien, unter letzteren in erster Linie für das Bact. coli. Zunächst lenkte die Fähigkeit einzelner Pilze, peptonisierende Enzyme zu bilden, die Aufmerksamkeit der Bakteriologen auf sich; diese Enzyme verflüssigen Gelatine, wobei die betreffenden Bakterienkolonien typische Bilder erzeugen. So z. B. ist die Gelatinekolonie von Cholerabacillen sehr charakteristisch, der Bac. pyocyaneus läfst sich durch das Aussehen der Gelatinekultur vom Mikroc. ureae und mehreren farbstoffbildenden Wasserbakterien unterscheiden. Nach diesem Gesichtspunkt differenziert man die drei Klassen des als fäulniserregend oft angetroffenen Proteus (Bac. proteus vulg., mirabilis u. Zenkeri). Der Choleravibrio vermag erstarrtes Blutserum schneller zu peptonisieren, als die meisten ihm konformen Mikroben (**94.** I. 967; II. 242).

Gleichfalls auf Fermentwirkung beruht das Gärvermögen vieler Bakterien. Die gröfste Rolle spielt das Gärvermögen kohlehydrathaltiger Nährbouillon bei der Identifizierung des Typhusbacillus, denn während dieser Traubenzucker nicht vergärt (unter Bildung von CO_2), kommt diese Eigenschaft in hohem Grade den Coliarten zu. Aus dem Endresultat ihrer Thätigkeit erkennen wir ferner die Bacillen der Milchsäuregärung (Bac. acidi lact., Bac. amylobacter.), den Keim der Essigsäuregärung, die Mikroben der Mannit- oder schleimigen Gärung u. die der ammoniakal. Harnstoffgärung. Die Gruppe der Hog-Cholerabacillen unterscheidet sich von den Colonbakterien dadurch, dafs sie wohl wie diese Dextrose, nicht aber Laktose anzugreifen vermögen. Auch in der Art der Milchs., die erzeugt wird (Rechts-, Links- u. inaktive S.), unterscheiden sich viele Arten. Hierzu gehört auch die Fähigkeit gewisser Mikrobien, Milch zur Gerinnung zu bringen, entweder, indem sie ein Labferment oder Milchsäure bilden. Choleravibrionen koagulieren die Milch sehr rasch

(mitunter aber findet keine Koagulation statt, **94**. II. 216; **95**. I. 892), Typhusbacillen bringen im Gegensatz zu den Colonbakterien keine Gerinnung hervor.

Viele Bakterien wirken reduzierend, sie entfärben Lackmuslsg., indigschwefelsaures Natrium oder Rosolsäure. Diesen in den Nährmedien vor sich gehenden, direkt wahrnehmbaren Prozessen stehen solche gegenüber, bei denen das bakterielle Stoffwechselprodukt erst durch Zusatz eines Reagens sichtbar gemacht werden muſs. Hierher gehört die Abspaltung des Indols und mitunter gleichzeitig diejenige der salpetrigen S. (Nitrosoindolrk.). Colonbacillen erzeugen z. B. Indol, Typhusbacillen nicht, Cholerabacillen, Indol u. N_2O_3 zu gleicher Zeit. — Das Phenol ist gleich dem Indol ein häufig vorkommendes Prod. der Bakterienthätigkeit, jedoch hat diese Verb. für die bakteriologische Diagnostik noch keine Verwertung gefunden. — Groſsen Wert haben die Zusätze von Chemikalien zu Nährböden behufs Unterscheidung der Mikroorganismen voneinander, z. B. ameisensaures Natron für anaërobe Bakterien, Glycerin als Nährmedium für Tuberkelbacillen. Alk. Rk. ist fast für alle Bakterien günstig, schwache Ansäuerung für den Bac. der blauen Milch, für Streptokokken u. Schimmelpilze.

Schlieſslich erwähnt Vf. noch des Nachweises von Arsen durch Schimmelpilzkulturen, welche die Oxyde desselben zu Arsenwasserstoff reduzieren. (Pharm. Centr.-H. **36**. 575—79.) PROSKAUER.

A. Pawlowsky u. **G. Gladin**, *Apparat zur Filtration von Bakterien enthaltenden Flüssigkeiten, von Antidiphtherie- u. anderlei Heilserum.* Die für diesen Zweck vorgeschlagenen Apparate haben den Mangel, daſs man das Filtrat nicht ohne Entfernung des verschlieſsenden Pfropfens entnehmen kann. Der von den Vffn. vorgeschlagene Apparat besteht aus einem Glasgefäſs mit einem dreifach durchbohrten Gummipfropfen; durch eine Öffnung geht die Chamberlandkerze *a*, durch die zweite ein kurzes umgebogenes Rohr *b*, das unter dem Stopfen endigt, und durch die dritte ein Glasrohr *C*, das bis auf den Boden reicht, während das andere auſserhalb befindliche Ende mittels Schlauches *E* mit *D* verbunden ist. Letzteres endigt in ein zugespitztes, durch Schlauch (mit Quetschhahn) mit *D* verbundenes Glasröhrchen u. dient zur Entnahme des Filtrats. Das Rohr *B* ist an seinem Ende mit einer durch Wattepfropfen verschlossenen Verengerung versehen u. durch ein Sicherheitsgefäſs mit der Pumpe in Verb. gebracht. Die Kerze ist mit dem kolbenähnlichen Ballon *H*, der unten einen zur Aufnahme des Bodensatzes bestimmten trichterförmigen Fortsatz hat, um ein Verstopfen der Röhren

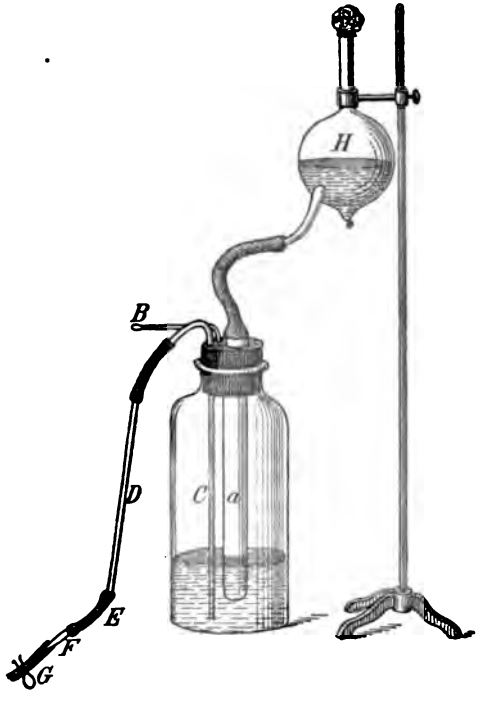


Fig. 71.

zu vermeiden, verbunden; *H* ist mit Wattebausch versehen und enthält die steril zu filtrierende Fl. Den ganzen App. macht man im Dampfstrome steril. Nach beendigter Filtration löst man die Verb. zwischen *B* u. Pumpe. Da das Rohr *D* sich von selbst mit dem Filtrate gefüllt hat, ist die Entnahme des letzteren sofort möglich. (Centr. f. Bakter. und Parasitenk. **18**. [Abtlg. I.] 170—72. Kiew.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

J. W. Retgers, *Zur Definition des Begriffes „Krystall"*. Die verschiedenen Definitionen des Begriffes „Krystall" kritisch betrachtend, findet der Vf., daſs ursprünglich (LINNÉ) auf die äuſsere Form, in neuerer Zeit auf die innere Struktur (namentlich GROTH) und in neuester Zeit auf die Fähigkeit des Wachsens (LEHMANN) der Nachdruck gelegt worden ist. Seinerseits entscheidet sich der Vf. für die ursprüngliche Fassung, nach der ein Krystall ein von natürlichen ebenen Flächen begrenzter fester Körper ist. Da nun aber die anfänglich groſse, allmählich schwächer und schlieſslich = 0 werdende Wachstumsgeschwindigkeit der räumlichen Ausdehnung jedes Krystalls eine Schranke setzt, so ist es unumgänglich nötig, den Krystall als ein Individuum aufzufassen, und die Definition bekommt folgende Form: „Ein Krystall ist ein von natürlichen ebenen Flächen umgrenztes, mehr oder weniger frei ausgebildetes, festes Individuum." In einem Nachtrage weist Vf. darauf hin, daſs es für jede krystallinische Materie „dimensionale Konstante" geben müsse, daſs also keineswegs die Gröſse der Krystalle ein und derselben Substanz innerhalb weiter Grenzen schwanke, sondern unter den für die Auskrystallisation günstigsten Verhältnissen überall die nämliche sei. (Jahrb. f. Mineral. **1895**. II. 167—98. 5/10.) HAZARD.

G. Spezia, *Der Druck bei der Einwirkung des Wassers auf Apophyllit und Glas. (Mit 1 Tafel.)* Vf. untersuchte, ob Temperatur oder Druck stärkere Lösungs-, bez. Zersetzungserscheinungen auf Apophyllit und Glas hervorbringen. Apophyllit von Punah zeigte 6 Monate und 24 Stunden lang unter der Einwirkung von Wasser bei einem Druck von 1750 Atmosphären keine Lösungserscheinungen. Apophyllitspaltungsstücke waren dagegen bei normalem Druck nach 13tägiger Einw. von W. von 193—211° stark korrodiert u. mit Ätzfiguren bedeckt, während W. unter einem Druck von 500 Atmosphären bei nur 93—107° in derselben Zeit keine bemerkbare Einw. hervorbrachte. Von wesentlichem Einfluſs ist also hiernach die Temperatur des Lösungsmittels, nicht der Druck. Ähnliche Resultate wurden beim Glas erzielt. Daſs aber die Pressung doch nicht ohne Einfluſs ist, zeigte ein Versuch, bei dem von zwei gleich beschaffenen Glasstücken, die beide gleich lange derselben Temperatur ausgesetzt wurden, das, bei dem das Wasser unter hohem Druck stand, stärker zersetzt war, als das andere. Der überwiegende Einfluſs der Temperatur wurde auch durch die gröſsere Dicke der Zersetzungskruste erwiesen. (Atti R. Accad. Torino **30**. 13. 31/3. 95.; Jahrb. f. Mineral. **1895**. II. 242—43 [Ref. BAUER].) HAZARD.

A. E. Tutton, *Ein Apparat zum Schneiden, Schleifen und Polieren genau orientierter Krystallplatten und Prismen.* Vf. beschreibt einen speziell für Mineralogen bestimmten, höchst komplizierten, von der Firma TROUGHTON & SIMMS, London, Fleet Street konstruierten Apparat, welcher den in der Überschrift angegebenen Zwecken dient. (Z. Krystall. **24**. 433—54 u. **25**. 79—85. 23/7. [London.].) HAZARD.

E. v. Fedorow, *Die einfachste Form des Universaltischchens.* Vf. hat früher (Z. Krystall. **22**. 230) die Konstruktion eines Universaltischchens angegeben, welches bei petrographischen Unterss. am Mikroskop angebracht werden kann u. verschiedene

Dienste leisten soll. Da dasselbe rund, bez. oval geschnittene Objektträger verlangt, dürfte es sich kaum einbürgern, deshalb soll hier auf die vorliegende Notiz, welche das Tischchen in einfachster Form beschreibt, nicht weiter eingegangen werden. (Z. Krystall. **24**. 602—3. 28/6. [TURJINSK'sche Gruben, Perm.].) HAZARD.

C. Viola, *Über die gleiche Beleuchtung und die Bestimmung der Feldspäte in den Dünnschliffen. (Mit 1 Tafel u. 1 Fig.)* Die Arbeit führt rein mathematisch aus, „dafs die gleiche Beleuchtung von zwei Individuen eines Zwillingskrystalles nach dem Albitgesetze sich ausgezeichnet dazu eignet, einzelne Feldspäte optisch zu unterscheiden, und zwar insbesondere diejenigen der Albit-, Oligoklas- und Andesinreihe." (Z. Krystall. **24**. 475—84. 28/5. [Rom.].) HAZARD.

F. Becke, *Über das Symmetriezentrum.* Während GROTH im Symmetriezentrum blofs einen speziellen Fall der einfachen oder zusammengesetzten Symmetrie nach einer Ebene sieht, betrachtet Vf. Symmetrieebene und Symmetriezentrum als gleichwertige Begriffe und sucht dies zu beweisen, indem er lediglich die drei Begriffe Symmetrieaxe, Symmetriezentrum und Inversionsaxe (die Kombination der beiden ersten) zur Ableitung der 32 Klassen der Krystalle verwendet. (Z. Krystall. **25**. 73—78. 23/7. [Prag.].) HAZARD.

W. Barlow, *Nachtrag zu den Tabellen homogener Strukturen und Bemerkungen zu E. v. Fedorow's Abhandlung über regelmäfsige Punktsysteme.* Dem Vf. sind bei Abfassung seiner früheren Arbeit (**95**. II. 609) verschiedene Irrtümer untergelaufen, welche er zunächst berichtigt. Im übrigen sei es ihm blofs um den Satz zu thun gewesen: „Wenn alle Typen symmetrischer Anordnung, welche für die Teile homogener Strukturen möglich sind, aufgesucht werden, so findet man in jedem Falle, dafs sie die Symmetrie der einen oder anderen der 32 geometrisch möglichen Klassen der Krystallsymmetrie haben", und zwar um diesen Satz im allgemeinsten Sinne, ob derselbe auch den Spezialbedürfnissen der Mineralogen in jedem Falle genehm sei, sei ihm gleichgültig. (Z. Krystall. **25**. 86—91. 23/7. [London.].) HAZARD.

E. v. Fedorow, *Die zu den optischen Axen normalen Schnitte der Plagioklase. (Mit 1 Fig.)* Der Vf. giebt an, wie man mit Hilfe seines Universaltischchens leicht erkennen kann, ob bei einem zu den optischen Axen normalen Plagioklasschnitt die Krystallsubstanz verschiedener Zwillingslamellen einem und demselben Plagioklas angehört, oder, wenn wir verschiedenartige Schichten vor uns haben, welcher Teil dieser Schichten dem Plagioklas angehört, von dem wir jenen normalen Schnitt besitzen. (Z. Krystall. **25**. 94—95. 23/7. [TURJINSK'sche Gruben, Gouv. Perm.].) HAZARD.

H. Vater, *Die Beeinflussung der Homogenität und der Wachstumsgeschwindigkeit der Kalkspatkrystalle durch dilut färbende Substanzen.* Als färbende Substanzen betrachtet Verf. blofs die Spuren „bituminöser" (organischer) Verbb., welche sich in den reinsten Chemikalien ebenso wie in der Natur finden und gelegentlich mit in sich bildende Krystalle geraten. Die Unterss. über den Einfluſs dieser minimalen fremden Beimengungen führte zu folgenden Ergebnissen: 1. Der Kalkspat vermag (wie von natürlichen Vorkommen bereits bekannt ist) auch mit sehr geringen Mengen von einigen ihm nicht isomorphen Substanzen Mischkrystalle zu bilden. Als derartige sich beimischende Substanzen können bis jetzt blofs die sog. färbenden gelten. — 2. Die Aufnahme eines Farbstoffes erfolgt nicht immer gleichmäfsig bei allen Krystallen derselben Krystallisation. Oft hielt sich ein Krystall vollkommen rein, während sein Nachbar sich ziemlich intensiv färbt. — 3. Die Krystallform wurde durch die Farbstoffe nicht beeinfluſst. — 4. Die gefärbten Krystalle enthalten als Einschlüsse zahl-

reiche CO_2-Bläschen, die farblosen sind frei von solchen. — 5. Die gefärbten, einschlufsreichen Krystalle wachsen bedeutend schneller als die reinen. Die Arbeit bildet den 3. Teil von des Vf.'s Unterss.: „Über den Einfluſs der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumcarbonates". (Z. Krystall. **24**. 366—77. 2/4. [Tharandt.].) HAZARD.

H. Vater, *Die von Gustav Rose dargestellten und als Aragonit beschriebenen garbenförmigen und dergl. Aggregate sind durch den Einfluſs dilut färbender Substanzen zerfaserte Kalkspatkrystalle. (Mit 1 Tafel.)* Auch von dieser den 4. Teil der im vorigen Referat zitierten Unterss. bildenden Arbeit können hier bloſs die Ergebnisse mitgeteilt werden: 1. Alle Versuche mit verd. Lagg., bei denen ROSE bei gewöhnlicher Temperatur (und bei Anwesenheit von Sr- u. dgl. Verbb.) die Bildung von Aragonit neben Kalkspat oder von Aragonit allein beobachtet haben will, ergeben, mit chemisch reinen Reagenzien durchgeführt, ausschlieſslich Kalkspat. Damit werden die auf jene Versuche sich stützenden allgemein geologischen Schlüsse hinfällig. — 2. Eine bez. einige der dilut färbenden, „bituminösen" Substanzen bewirken eine garbenähnliche Zerfaserung der entstehenden Krystalle, welche merkwürdige Ausbildungsweise ROSE fälschlich für Aragonit erklärte (Z. Krystall. **24**. 378—404. 2/4. [Tharandt.].) HAZARD.

J. Schweitzer, *Krystallographische Beschreibung des Eisenglanzes und des Fahlerzes von Framont.* Vf. beobachtete an den auf derbem Roteisenerz in Begleitung von Quarz, Dolomit, Baryt, Braunspat, Eisenkies und Calcit sitzenden, meist tafelförmigen Eisenglanzkrystallen fünf für das Vorkommnis neue Formen und berechnet $a : c = 1 : 1{,}359$. — Die Fahlerzkrystalle, welche begleitet von Quarz, Baryt, Eisenkies und Eisenglanz, selten auch von Fluorit ebenfalls auf Roteisenerz aufgewachsen sind, zeigten sieben dort noch nicht beobachtete Formen und tetraëdrischen, triakistetraëdrischen, dodekaëdrischen und ikositetraëdrischen Habitus. (Inaugural-Dissertation. Universität Strafsburg 1892; Z. Krystall. **24**. 627—29. 28/6. [Ref. GROTH.].) HAZARD.

V. de Souza-Brandão, *Die krystallographische Symbolik im hexagonalen Systeme.* Vf. verteidigt ausführlich die BRAVAIO'schen Symbole gegenüber den von VON FEDOROW empfohlenen MILLER'schen. (Z. Krystall. **24**. 593—602. 28/6. [Lissabon.].) HAZARD.

E. v. Fedorow, *Einfaches Verfahren zur Bestimmung des absoluten optischen Zeichens eines unregelmäſsigen Mineralkörnchens in Dünnschliffen.* Das Verf. beruht auf der Verwendung von des Vfs. Universaltischchen und kann aus diesem Grunde hier nicht auseinandergesetzt werden. (Z. Krystall. **24**. 603—5. 28/6. [TURJINSK'sche Gruben. Perm.].) HAZARD.

E. v. Fedorow, *Über die Bedeutung der die Krystallflächenkomplexe bestimmenden Parameter (Elemente eines Krystalls).* Vf. führt zunächst aus, dafs die alte Bezeichnung „Krystallsystem" über Bord zu werfen und dafür „Syngonieart" zu sagen sei, sodann weist er die Meinungen derjenigen zurück, welche die dreizählige Symmetrieaxe nicht für eine notwendig mögliche Krystallkante halten. (Z. Krystall. **24**. 605—10. 28/6. [TURJINSK'sche Gruben, Perm.].) HAZARD.

V. Goldschmidt, *Polarstellen am zweikreisigen Goniometer.* Vf. zeigt, wie Krystalle in Polstellung aufgestellt werden können, wenn die Polfläche irgendwie definiert ist. (Z. Krystall. **24**. 610—13. 28/6. [Heidelberg.].) HAZARD.

L. Duparc und **L. Mrazec**, *Beryll vom Montblank.* Aus dem sogenannten Beryllgranit des Montblanc wurde der Beryll isoliert, derselbe besteht aus:

SiO_2	BeO	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	Glühverlust	Summe
63,64	9,94	19,19	5,00	Spur	1,16	1,07	100,00.

(Arch. Sc. phys. Genève **27**. 659. 1892. [Genf.]; Z. Krystall. **24**. 647. 28/6. [Ref. WEINSCHENK.].) HAZARD.

K. v. Chrustschoff, *Analyse von Anorthoklas und von Nosean.* Aus einem phonolithartigen Gestein aus dem Taimyrfluss wurde Anorthoklas isoliert, derselbe hatte bei D. 2,572—2,602 die Zus. I. Nosean aus demselben Gestein ergab bei D. 2,266 die Werte unter II.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	Cl	SO_3	H_2O	Summe
I.	64,59	19,84	2,24	0,63	1,26	3,53	7,88	—	—	—	99,97
II.	37,83	26,59	0,38	—	0,54	1,63	22,40	1,66	8,68	0,87	99,98.

(Mélanges geol. et paléontol. **1**. 153. 1892. [Petersburg.]; Z. Krystall. **24**. 647. 28/6. [Ref. WEINSCHENK.].) HAZARD.

E. Philippi, *Zwillingslamellierung am Schwerspat von Primaluna.* Im Grignamassiv, zwischen Cortabbio und Primaluna in der Val Sassina setzen im Servino mehrere $^1/_2$ bis $1^1/_2$ m mächtige, mit derben, spätigen Massen ausgefüllte Schwerspatgänge auf. Vf. beobachtete an einem Stück auf der Hauptspaltungsfläche 0P eine Streifung parallel der Makroaxe des Spaltungsprismas und konstatierte, dafs die von BAUER (Jahrb. f. Mineral. **1887**. I. 37) bereits beschriebene Zwillingslamellierung nach $6\breve{P}\infty$ vorliegt, dafs aber hier die Lamellen viel feiner sind, sich auf einzelne Stellen des Spaltungsstückes beschränken und ein Zwillingsaufbau nach der symmetrischen Gegenfläche fehlt, dafs die Lamellen also blofs nach einer Fläche von $6\breve{P}\infty$ verwachsen sind. (Jahrb. f. Mineral. **1895**. II. 202—3. 5/10. [23/4.] Strafsburg i. E.) HAZARD.

G. Flink, *Braunit und Hausmannit.* 1. *Braunit* von Långbanshyttan. An kleinen Krystallen hatte Vf. schon früher Flächen bestimmt und das Axenverhältnis berechnet; jetzt lagen ihm über zollgrofse Individuen vor, an denen bei im allgemeinen pyramidalem, jedoch bisweilen auch säuligem Habitus eine Reihe weiterer Flächen auftraten. $a:c = 0{,}992\,18$, D. 4,7197. Beim Lösen in konz. HCl entweicht Cl, flockige SiO_2 bleibt ungelöst. Die Analyse ergab:

SiO_2	Mn_3O_4	Fe_2O_3	CaO	MgO	Summe
9,89	84,77	4,23	0,34	0,15	99,38.

Ist Fe als FeO zugegen, so kann die Zus. sein:

$MnMnO_3$	$MnSiO_3$	$FeSiO_3$	$CaSiO_3$	$MgSiO_3$
79,72	13,36	6,98	0,71	0,38.

Aus der Menge des frei werdenden Cl berechnen sich 7,35% O, die Formel verlangt 7,54%.

2. *Hausmannit* von Jacobsberg. Das Mineral tritt in Körnern und Nestern in körnigem Kalk, begleitet von gelbgrünem Granat, Magneteisen, Eisenglanz und Manganophyll auf. Seine Krystalle messen bis 1 cm, glänzen stark und sind von pyramidalem Habitus. $a:c = 1:1{,}1573$. P, 0P und $P\infty$ sind gewöhnlich gestreift. Zwillingsbildung u. -lamellierung scheinen zu fehlen. Vier Formen wurden an dem Mineral neu beobachtet. (Bihang till K. Svenska Vetensk. Akad. Handl. **16**. II. Nr. 4; Jahrb. f. Mineral. **1895**. II. 232—33. [Ref. SCHEIBE].) HAZARD.

G. Tschermak, *Über gewundene Bergkrystalle. (Mit fünf Tafeln.)* Vf. teilt die verschiedenen Arten gewundener Bergkrystalle in drei Gruppen: offene, halb geschlossene und vollkommen geschlossene Bildungen und fafst, jede andere Erklärung

zurückweisend, alle diese Bildungen als komplizierte Verzwillingungen auf. Jeder einzelne Krystall ist an sich schon ein Zwilling nach dem gewöhnlichen Gesetz: Zwillingsebene ∞R. An einen solchen „Dikrystall" lagert sich ein zweiter in Zwillingsstellung nach einem zweiten Gesetz: Zwillingsebene die Fläche eines positiven Rhomboëders mR, welches mit der Basis einen sehr kleinen Winkel δ bildet. Beide Krystalle haben die Stammaxe gemein, aber die Hauptaxen sind um den Winkel 2δ gedreht, am Rechtsquarz rechtläufig, am Linksquarz linkläufig. Wüchsen nun alle Krystalle gleichmäfsig, so entstünde eine Schraube mit diskontinuierlichen Flächen, durch eine dritte Art von Zwillingsbildung aber kommen kontinuierliche Flächen zu stande. Jeder Krystall erleidet eine Drehung im Sinne der Hauptaxe. Zwillingsebene ist die Fläche eines Prismas ∞Pn, welche mit dem Prisma $\infty P2$ nur einen kleinen Winkel ε bildet. Für δ und ε wird der Wert 1′ 40″ gefunden. Einfacher würde die Erklärung, wenn man die Grundform als monoklin-hemimorph mit ac = 89° 58′ 20″ auffafst, und noch einfacher, wenn man eine triklin-hemiëdrische Grundform annimmt. (Denkschr. d. Kaiserl. Akad. d. Wissensch. math.-naturw. Klasse **61**. 1894. [Wien]; Jahrb. f. Mineral. **1895**. II. 234—35. [Ref. Busz].) Hazard.

G. Platania, *Über den Xiphonit, eine neue Hornblende des Ätna.* Kleine, hellbis honiggelbe, mit Hämatittafeln in Drusenräumen einer Schlackenmasse in der Ingrottata della Consolazione sitzende, durch Sublimation entstandene Krystalle werden als Xiphonit bezeichnet. Sie gehören nach Rosenbusch zur Hornblende, sind monoklin, bilden keine Zwillinge, sind nach (110) ziemlich deutlich spaltbar und werden bei prismatischem Habitus nur selten 2 mm lang; Auslöschungsschiefe = 13°. Wegen des geringen Dichroismus, der hellen Farbe und Durchsichtigkeit, sowie wegen der besonderen Art des Vorkommens und der Bildung wurde dieser Amphibol als besondere Varietät abgespalten. (Atti e rendiconti dell' Accad. di Scienze, Lettere e Arti di Acireale. N. Ser. **5**. 1893. 55—62; Jahrb. f. Mineral. **1895**. II. 236—37. [Ref. Bauer].) Hazard.

G. Flink, *Über Kentrolith.* Das von Norbotten bei Långbanshyttan aus 110 m Tiefe stammende Mineral tritt zum Teil innig gemengt mit Braunit auf, zum Teil sitzt es in Drusenräumen des letzteren auf Richterit, während sich auf ihm gelegentlich Barytkryställchen finden. Rhombisch, 0,632 78 : 1 : 0,898 79. Der Kentrolith ist im auffallenden Licht pechschwarz, sein Bruch ist kleinmuschelig, fettglänzend, dünne Splitter sind rotbraun durchsichtig. Er ist deutlich pleochroitisch, schwach doppelbrechend, Härte 5, D. 6,068. Zus.:

SiO_2	Fe_2O_3	MnO	PbO	CaO	O	Summe
17,68	5,58	17,96	55,72	0,91	1,68	99,53.

Zieht man den O zu MnO, so erhält man 16,59 Mn_2O_3 + 3,05 MnO. Die Formel ist dann $R^{II}_2SiO_4$ + $R^{III}_2SiO_5$. (Bihang till K. Svenska Vetensk. Akad. Handl. **16**. II. Nr. 4; Jahrb. f. Mineral. **1895**. II. 240—41. [Ref. Scheibe].) Hazard.

G. Nordenskjöld, *Über Kentrolith von Jacobsberg und Melanotekit von Pajsberg.* Auf Inesit beobachtete Vf. nach Entfernung der Kalkspathülle winzige, dunkelrotbraune bis schwarze, glänzende, rhombische Krystalle. Die Analyse ergab 16% SiO_2, 50 PbO, 19 Mn_2O_3, 1 Fe_2O_3, also nahe Übereinstimmung mit Kentrolith. Die Krystalle sind selten säulig, meist oktaëdrisch ausgebildet, zeigen starke Doppelbrechung und starken Pleochroismus und sind in kleinen Individuen durchsichtig. Bei mangelhafte Bilder gebenden Flächen werden eine Reihe neuer Formen beschrieben u. das Axenverhältnis 0,631 44 : 1 : 0,879 29 berechnet.

Mit *Melanotekit* chemisch übereinstimmende Krystallfragmente von Pajsberg ergaben 0,6216 : 1 : 0,9041, also Isomorphismus mit Kentrolith. Die Krystalle haben

keine guten Flächen und sind stark pleochroitisch. Es scheint, als ob bei Kentrolith und Melanotekit die Axe c mit dem Eisenoxydgehalt wachse. Sie giebt nämlich beim Kentrolith von Jacobsberg bei 1% Fe_2O_3 0,879 29, bei dem von Långban bei 5,6% Fe_2O_3 0,898 79 und beim Melanotekit von Pajsberg bei 22% Fe_2O_3 0,9041. (Geol. Fören. i Stockholm Förhandl. **16**. 1894. 151—60; Jahrb. f. Mineral. **1895**. II. 241—42. [Ref. SCHEIBE].) HAZARD.

G. Flink, *Über Friedelit.* Der Friedelit von Harstigen kommt als jüngstes Glied mit Pyroxen, Magnetit, Chlorit, Bleiglanz, Eisenglanz, Hornblende in später von Calcit ausgefüllten Klüften vor. Seine fleisch- bis rosenroten, 5 mm Gröfse erreichenden, nach 0R deutlich spaltbaren Krystalle haben a : c = 1 : 0,5317, Härte 4—5, D. 3,058 und

SiO_2	Cl	MnO	FeO	CaO	MgO	Mn	H_2O	Summe
34,66	4,04	42,48	4,08	0,53	2,27	3,13	8,47	99,66.

(Bihang till K. Svenska Vetensk. Akad. Handl. **16**. II. Nr. 4; Jahrb. f. Mineral. **1895**. II. 242. [Ref. SCHEIBE].) HAZARD.

C. v. John, *Noritporphyrit (Enstatitporphyrit) aus den Gebieten Spizza und Pastrovicchio in Süddalmatien.* Das Gestein tritt in Verb. mit triadischen Tuffen auf u. ist ein hyalopilitischer Enstatitporphyrit mit Einsprenglingen von Plagioklas und rhombischem Pyroxen, der oft mit monoklinem Augit verwachsen ist, in einer mikrolithenreichen, teilweise globulitisch entglasten Basis, es ist somit ein typisches Äquivalent der tertiären Pyroxenandesite. An Stelle der gewählten Bezeichnung wäre vielleicht Enstatitporphyrit oder Bronzitporphyrit vorzuziehen. Zus.:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Glühverl.	Summe
57,25	16,35	1,30	6,75	7,06	7,25	2,69	0,44	1,17	100,26.

(Verh. geol. Reichsanst. Wien **1894**. 133—35; Jahrb. f. Mineral. **1895**. II. 262. [Ref. BECKE].) HAZARD.

H. Bäckström, *Über einen schwedischen Kugelgranit.* Bei Kortfors im Kirchspiel Karlskoga, Gouv. Örebro, findet sich in losen Blöcken ein Kugelgranit, dessen Kugeln basischer sind, als die Zwischenmasse von Hornblendegranitit, aus vier Zonen konzentrisch aufgebaut erscheinen, und zwar so, dafs die Acidität nach innen zunimmt. Sie sind von den Kugeln im Granit von Slättmossa dadurch verschieden, dafs sich in letzteren eine Rekurrenz der dunklen Mineralien einstellt. Die Anordnung der Gemengteile in den Kugeln von Kortfors läfst sich nach der vom Vf. vertretenen Liquationstheorie erklären, nach der die Kugeln sich schon im flüssigen Zustande als „Tropfen" eines Teilmagmas ausgeschieden hatten. — Bei Balungstrand im Kirchspiel Enviken (Dalekarlien) wurde ein weiterer Kugelgranit in losen Blöcken gefunden, bei dem in einer grobkörnigen, fast nur aus Mikroklin u. Quarz bestehenden Grundmasse grofse Oligoklassphärokrystalle, denen randlich etwas Biotit eingelagert ist, als ältere Krystallisationen liegen. (Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar **16**. 107. 1894; Jahrb. f. Mineral. **1895**. II. 272. [Ref. KALKOWSKY].) HAZARD.

P. J. Holmquist, *Über den Diabas vom Ottfjäll in Jemtland.* Am Ottfjäll und dem kleinen Middagsvåla, drei Meilen südlich von Åreskutan, treten in steil aufgerichteten Quarziten unzählige parallele Diabasgänge auf. Das Gestein ist ein kies- und titanomagnetitreicher, aber apatitreicher Olivindiabas, in dem Augite mit eigentümlich undulöser Auslöschung besondere Aufmerksamkeit verdienen. Zus.:

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O Na_2O	H_2O	Summe
47,97	1,68	11,26	9,09	5,46	0,87	11,76	3,95	5,14	2,54	99,72.

(Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar **16**. 175. 1894; Jahrb. f. Mineral. **1895**. II. 272. [Ref. KALKOWSKY].) HAZARD.

G. Löfstrand, *Gangförmige Erzlagerstätten in Norrbotten.* Zu den basischen Ausscheidungen aus eruptiven Magmen gehören zunächst die meisten Apatitgänge in Norwegen und Norrbotten, soweit sie Titaneisen bis Titanit enthalten. Ferner von Eisenerzlagerstätten die von Gellivara, wo der Erzberg gerade auf dem Kontakt zwischen einem Gabbrokomplex und dem Granit erscheint. Auch die Eisenerze von Kierunavara-Luossavara sind solche basische Ausscheidungen, ebenso wie das Vorkommnis von Routivare, dessen Erz sich als ein magmatisch aus Olivingabbro ausgesonderter Magnetitspinellit darstellt. Gangförmig sind auch die Kupfererzvorkommnisse vom Svappavara, Raggisvara, von Skiangeli u. von Allagisvara, von denen die mit Kupferglanz und Eisenerz die ältesten sein sollen, denen dann die mit Buntkupferkies und Quarz, endlich die mit Kupferkies und Quarz folgten. Nach ihrer mineralischen Ähnlichkeit mit denen des Gellivaraerzberges sind auch die Erze von Gängesberg gangförmige, basische Ausscheidungen, die auf Kontraktionsklüften in dem noch nicht völlig verfestigten Gestein abgesetzt wurden. (Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar **16**. 131. 1894; Jahrb. f. Mineral. **1895**. II. 273—74. [Ref. KALKOWSKY].) HAZARD.

Henri Moissan, *Über einen schwarzen Diamanten aus Brasilien.* Vf. zeigt der Akademie den gröfsten der bis jetzt gefundenen schwarzen Diamanten vor. Derselbe wurde am 15. Juli 1895 in einem Diamantfelde der Provinz Bahia gefunden, wiegt 630 g = 3073 Karat. Die bis jetzt gefundenen hatten 6—800 Karat, ein einziger 1700 Karat. Die Oberfläche des Diamanten ist teils rauh, teils glatt, die Form abgerundet. Der rauhe Teil der Oberfläche zeigt u. Mikr. den Anblick einer M., aus welcher im weichen, pastenförmigen Zustande Gase entwichen sind. Die Oberfläche gleicht derjenigen der mikroskopischen Diamantkörper, welche Verfasser bei seinen Verss. mit Silber- u. Eisenkugeln, die durch plötzliches Abkühlen mit W. zusammengedrückt wurden, erhalten hatte. Der Diamant ist porös und hat seit seinem Funde ungefähr 19 g an Gewicht verloren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 449—50. [23/9.*].) HESSE.

L. R. Packard, *Über ein Vorkommen von Kupfer in Westidaho.* Es wird das Auftreten eines Ag- und Au-haltenden Bornits in Diorit beschrieben. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] **1**. 298—300.) SCHMITZ-DUMONT.

L. Schmelck, *Norwegische thorium- und yttriumhaltige Mineralien.* Vf. macht Mitteilungen über Vorkommen, Zus. u. Verhalten folgender norwegischer Mineralien, welche als Rohmaterial zur Darst. der Incandeszenzoxyde Verwendung finden: Thorit, Orangit, Äschynit, Euxenit, Fergusonit, Gadolinit, Orthit, Monazit, Ytterspat und Yttrotitanit. (Z. Angew. Ch. **1895**. 542—43. 15/9.) MEYER.

H. u. A. Malbot, *Untersuchungen über die Phosphate von Algerien. Ein phosphorsäurehaltiges Gestein von Bugia, das die Zusammensetzung eines Superphosphates zeigt.* Das im Innern harte und rote Material war von einer weifsen, leicht zerreiblichen M. umgeben. Die darin enthaltene Phosphors. war zu einem erheblichen Teil in W. l., ein weiterer Teil war in citronensaurem Ammon l. u. ein dritter nur in SS. Die Analyse ergab, dafs der Kalk als Mono-, Di- und Tricalciumphosphat vorhanden war. Die Phosphorsäurebestimmungen wurden nach der Molybdän- und nach der Citratmethode ausgeführt, die übereinstimmende Resultate ergaben, wenn die organ. Substanz durch Glühen zerstört war. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 442—45.) HARPCKER.

Torrico y Meca, *Vanadin in den Kohlen von Yauli in Peru.* Aus der Asche dieser Anthracitkohlen wurde bis zu 38% Vanadins. erhalten. Je reicher die Kohle an Asche ist, desto geringer fand sich der Vanadingehalt. Nach einem neuen Verf. werden aus der Asche von 2 t Kohlen 8 kg Vanadins. gewonnen, die zehnmal billiger als der heutige Marktpreis geliefert werden kann. Diese Quelle ist reich genug, um den ganzen Bedarf an Vanadinpräparaten zu decken. Auch in argentinischen Kohlen wurde Vanadin gefunden. (Boletin de minas **1894**. 31. Dez.; Berg.-Hüttenm.-Ztg. **1895**. 361.) SCHMITZ-DUMONT.

Analytische Chemie.

Th. Schloesing fils, *Über die Bestimmung des Argons.* Zur Bestimmung des Argons leitet Vf. die Luft durch ein auf Rotglut erhitztes, mit Kupfer und Kupferoxyd gefülltes böhmisches Glasrohr und durch eine konz. Kalilsg. in ein Volumenometer, in welchem es genau gemessen wird. Aus demselben wird das Gas in ein System von Röhren, welches evakuiert werden kann, geleitet. Alle Verschlüsse sind mittels Quecksilber gedichtet. Der wesentlichste Teil des Röhrensystems ist ein mit Gasflammen zu erhitzendes Glas-, Porzellan- oder Stahlrohr, welches mit Magnesiumspänen und Kupferoxyd gefüllt ist. Nachdem das ganze Rohrsystem evakuiert und das Magnesiumrohr auf Rotglut erhitzt ist, läßt man das Gas aus dem Volumenometer langsam einströmen und mittels Quecksilberpumpe über das glühende Magnesium zirkulieren, der N wird absorbiert und das nicht absorbierte Argon wird nach Beendigung des Vers. in eine Meßröhre geleitet und der ganze App. zweimal mit CO_2 nachgespült unter Evakuieren. Die dann im Argon befindlichen geringen Mengen CO_2 werden durch Einleiten von Kali entfernt u. das Argon von den letzten Spuren Beimengungen durch Vermischen mit reinem Sauerstoff und Durchschlagenlassen der Funken eines Rhumkorff in Ggw. von etwas Kali, bis das Volum sich nicht mehr ändert, befreit. Der O wird durch Phosphor absorbiert und das gereinigte Argon in einem kleinen Volumenometer gemessen.

Zur Prüfung des Verf. wurde zunächst das erhaltene Argon auf seine Reinheit untersucht u. dann Gemische von reinem N mit Argon dem Verf. unterworfen. Bei drei Versa. wurden folgende Resultate erhalten:

	Gasgemisch		Zurückerhaltenes	Verlust	
	Argon	reiner N	Argon	Gesamt	an Prozenten des
	ccm	ccm	ccm	ccm	eingeführten Argons
1.	18,138	1395,6	18,008	0,130	0,72
2.	18,155	1409,2	18,083	0,072	0,40
3.	16,936	1288,1	16,809	0,127	0,75.

Auf die Ursache des Verlustes wird Vf. noch zurückkommen, ferner sollen weitere Mitteilungen über Bestimmungen von gewöhnlicher Luft und von anderen Gasgemischen gemacht werden. Gewöhnliche Luft lieferte 1,183 Vol. Argon auf 100 Vol. atmosphärischen Stickstoff (N + Argon) gleich 0,935 Vol. auf 100 Vol. Luft. Diese Zahlen dürften bis auf $^1/_{100}$ ihres Wertes genau sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 525—28. [14/10.*].) HESSE.

Al. Kreidl, *Alkalimeter*, *Patent* **J. Weyrostek**. Der App. soll hauptsächlich bei der Saturation in Zuckerfabriken Verwendung finden und besteht aus einer zur Aufnahme der Probes. bestimmten ungeteilten Bürette, welche am oberen Teile mit einem kalibrierten Rohre kommuniziert, das unten in einer Kugel endet, die zur Aufnahme einer gefärbten Fl. dient. Dahinter befindet sich eine Skala, welche mit

Hilfe einer Schraube auf und nieder bewegt werden kann. Die Bürette wird durch ein seitliches Ansatzrohr aus einer höher stehenden Flasche mit Normals. gefüllt, das Ansatzrohr darauf mit Quetschhahn geschlossen und dann die Kugel der kalibrierten Röhre, nach dem Öffnen eines die Verb. mit der äufseren Luft herzustellenden Zweiweghahnes, mit der gefärbten Fl. gefüllt und letztere auf den Nullpunkt der Skala eingestellt. Nach Schliefsung des Hahnes wird direkt titriert und an der Skala die verbrauchte Probes. abgelesen; ein Grad der Skala entspricht 0,357 ccm Normalprobes., resp. = 0,01% CaO, bei Titration von 100 ccm Saft. (Böhm. Zeitschr. für Zuck.-Ind. **20**. 21—23. Prag.) v. Sodeн.

G. Denigès, *Drei neue Reagenzien auf Nitrite.* I. Das Reagens besteht einerseits aus einer 1%igen Lsg. von Phenol, welche zugleich 4% H_2SO_4 enthält, u. aus einer Lsg. von 5 g essigs. Hg (oder 3,5 g HgO) und 20 g Eg. in 100 ccm W. anderseits, welche vor der Unters. (gleiche Volume) gemischt werden. Diese Mischung giebt, mit Nitritlsgg. gekocht, eine rote Färbung, welche auch bei starker Verdünnung sichtbar wird. — II. Eine Lsg. von 2 ccm Anilin, 40 ccm Eg. in 58 ccm W. giebt schon mit geringen Mengen HNO_2, wie solche z. B. im Trinkwasser vorkommen, nach dem Aufkochen eine gelbe bis orangerote Färbung, welche auf Bildung von Amidoazobenzol beruht, und welche durch Mineralss. in Rot übergeht. Bei Ggw. von Spuren von Furfurol im Anilin ist das Reagens leicht rötlich gefärbt, welche Färbung beim Aufkochen verschwindet. Die Rk. tritt noch bei Anwendung von 50 ccm Reagens und 100 ccm eines Trinkwassers, welches 0,2 mg HNO_2 im Liter enthält, ein; sie wird durch freies Cl, Br, sowie unterchlorigsaure und unterbromigsaure Verbb. verhindert. Stark saure Lsgg. werden vor der Unters. neutralisiert. — III. Eine mit 10 Tropfen H_2SO_4 versetzte 1%ige Resorcinlsg. giebt mit einem Gemisch von 2 ccm H_2SO_4 u. 4 Tropfen einer nitrithaltigen Fl. eine karminrote bis blauviolette Färbung. Das Reagens wird durch chlorsaure Verbb. grün gefärbt. (J. Pharm. Chim. [6.] **2**. 289—93. 1/10.) v. Sodeн.

R. Wirth, *Zur Phosphorsäurebestimmung im Wein.* Vf. empfiehlt, speziell für Süfsweine, folgende Methode: Von dem Wein werden 100 ccm in einen Kolben gebracht und auf dem Wasserbade erhitzt, bis sämtlicher A. entwichen ist. Man läfst etwas abkühlen und setzt hierauf zur Oxydation der organischen Substanzen 30 bis 50 ccm Salpeters. vom D. 1,2 zu, erwärmt mäfsig, bis die erste heftige Rk. vorüber ist, und erhält dann die Fl. am Rückflufskühler längere Zeit im Sd., bis die Lsg. vollständig oder nahezu wasserklar geworden ist. Nach vollendeter Oxydation spült man die Fl. in ein Becherglas, konzentriert durch Eindampfen und fällt bei 50° C. mit Molybdänlsg, läfst 2 Stdn. bei 50° C. im Wasserbade absetzen, filtriert, wäscht mit salpetersäurehaltigem W. aus, l. in Ammoniak und fällt mit Magnesiamixtur, event. unter Zusatz von Citronensäure.

Sollte die Oxydation durch Salpeters. nicht genügen, so kann man nach dieser die Lsg. eindampfen und die schwach saure Fl. mit konz. Permanganatlösung (30 g $KMnO_4$ pro 1 l) in der Siedehitze oxydieren bis zum Auftreten eines Nd. von Mangansuperoxydhydrat. Dieser wird in Salzs. gel., die Lsg. durch Eindampfen von Chlor befreit, mit Ammoniak schwach übersättigt, dann mit Salpeters. angesäuert und wie oben weiter behandelt. Eine direkte Fällung des Weines mit Molybdänlsg. unter Zusatz von Salpeters. ist nicht zu empfehlen, da die grofsen Mengen organischer Substanzen ein unvollständiges Ausfällen der Phosphors. verursachen können. Das vorherige Entfernen des A. ist ebenso erforderlich, da andernfalls nach dem Säurezusatz Ätherbildung und dann starke und andauernde Gasentwicklung eintritt, was gleichfalls auf die Fällung der Phosphors. hindernd, bezw. verzögernd einwirkt. Nach dem angegebenen Verf. läfst sich die Phosphorsäurebestimmung im Wein bequem in 1—1½ Tagen ausführen. (Chem.-Ztg. **19**. 1786. 2/10.) Meyer.

E. Geifsler, *Über die Arsenprobe des Arzneibuches.* Wegen der geringen Sorgfalt, mit welcher man das Zinnchlorür aufbewahrt, läfst die Arsenprobe des Arzneibuches oft im Stich. Vf. wünscht, dafs ein neues Arzneibuch wieder zu einer Probe, die auf der Entwicklung von AsH_3 beruht, zurückkehre. Sollen geringe Mengen Arsen in Präparaten nicht beanstandet werden, so kann dies auch bei diesen genauen Proben erreicht werden durch Verwendung sehr geringer Mengen. — Die jetzige Prüfung läfst sich auch nicht für Körper in wss. Lsg. verwenden oder doch nur dann, wenn es sich um mehr wie Spuren von As handelt. Wie sehr der Wassergehalt wirkt, läfst sich bei der Unters. von Liq. ferri sesquichlorati und Ferrum red. erkennen. Setzt man zu 1 ccm des Liquor und zu 1 ccm der vorschriftmäfsig bereiteten Lsg. des metallischen Eisens einen Tropfen Liq. Kalii arsenicosi, so erhält man mit Zinnchlorürlsg. in vorgeschriebener Menge im letzteren Falle, weil die Lsg. stark salzsauer ist, fast sofort Gelbbraunfärbung, während im Liq. ferri sesquichlor. nur langsam Veränderung eintritt. Daher heifst es wohl auch für den Liquor, er solle mit $SnCl_2$ keine Färbung geben, für Ferr. pulv. und red., sie sollen keine „braune" Färbung liefern. (Pharm. Centr.-H. **36**. 591.) PROSKAUER.

Ishewsky u. Nikitin, *Über den Nachweis des Arsens bei Gegenwart organischer Stoffe.* Die Zerstörung As-haltiger organischer Stoffe geschieht am besten durch mehrstündiges Kochen mit H_2SO_4 und CuO, wobei sich kein As verflüchtigt. Zur Beseitigung etwa vorhandener SO_2 wird die Fl. mit Permanganat oxydiert und kann sofort im MARSH'schen App. untersucht werden. (Pharm. Z. f. Rufsland **34**. 580. 10/9.) v. SODEN.

G. Lunge, *Über die Trennung des Quarzes von anderen Modifikationen der Kieselsäure.* W. MICHAELIS hatte die von G. LUNGE und SCHOCHOR-TSCHERNY behauptete Löslichkeit von Quarz in 10%iger KOH-Lsg. in Zweifel gezogen und auf Durchgehen von feinstem Quarzpulver mit der Fl. durch das Filter zurückgeführt. Hierzu bemerkt Vf., dafs bei Anwendung einer 5%igen Na_2CO_3-Lsg. zur Trennung der hydratischen SiO_2 von Quarz das Durchrinnen von feinstem Quarzpulver durch das Filter ausgeschlossen und deshalb dieses vom Vf. angegebene Verf. dem Auskochen der hydratischen SiO_2 mit KOH-Lsg. vorzuziehen sei. (Z. Angew. Ch. **1895**. 593.) SCHMITZ-DUMONT.

L. Barthe, *Über die mafsanalytische Bestimmung des Zinks.* Gegenüber den Einwänden von LESCOEUR (**95**. I. 856) hält Vf. seine Ansicht über die Existenz des basischen Zinksalzes (**95**. I. 446) aufrecht. LESCOEUR hat mit unreinem Zink gearbeitet. Vf. hat von neuem seine Verss. mit reinem Zinksulfat wiederholt, wodurch seine früheren Resultate bestätigt werden. Es wurden in 1 g Zinksulfat nur 0,789 25 g gefunden, das Resultat mufs also, wie früher angegeben, mit dem Korrektionsfaktor $^5/_4$ multipliziert werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 472—73. 5/5. Bordeaux. Lab. der medizin. Fakultät.) HESSE.

H. Lescoeur u. Cl. Lemaire, *Über die mafsanalytische Bestimmung des Zinks.* Vff. kommen nochmals auf die Arbeiten von BARTHE (**95**. I. 446 und vorst. Ref.), sowie auf die Antwort von LESCOEUR (**95**. I. 856) zurück. Die Existenz des basischen Salzes, welches BARTHE annimmt, ist nicht nachgewiesen und daher problematisch. Vff. haben nochmals eingehende Verss. über die Anwendung der mafsanalytischen Bestimmung unter Anwendung von chemisch reinem Zink angestellt. Sie ziehen aus ihren Verss. die Schlüsse, dafs für Verdünnungen bis $^1/_{10}$ Normal bei den alkalimetrischen Bestimmungen des Zinks ungenaue Resultate erzielt werden, dafs dagegen bei gröfserer Verdünnung die Resultate mit der Theorie übereinstimmen. Die alkalimetrische Bestimmung durch Zurücktitrieren giebt genaue u. von der Verdünnung unabhängige Resultate. Die Erklärung dieser Ergebnisse ist einfach darin

zu suchen, daſs der gelatinöse Nd. einen Teil der Lsg. einschlieſst, sie kann aber auch in der Bildung eines basischen Salzes gesucht werden. Die Bildung desselben muſs aber erst experimentell nachgewiesen werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 880—82. 5/10.) HEBER.

J. W. Gunning, *Über Wasserbestimmung in Rohzuckern.* Wie bekannt, ist die Wasserbestimmung nur bei Rübenzucker, nicht bei Rohrzucker ausführbar. Vf. erhitzt zu dieser Bestimmung je 100 g des Rohzuckers 5 Stdn. auf 108° (HERZFELD trocknet 5 g bei 105° 3—5 Stdn.), bis auf einige Zehntausendstel besteht der Verlust nur aus der vorhandenen Feuchtigkeit, so daſs sich die Methode ausgezeichnet für die Praxis eignet. Die aus den Rohzuckern entweichende CO_2 betrug im Maximum 0,07%, bei nahezu weiſsen Zuckern 0,03, bei leicht sauren $<0{,}01$%. Flüchtige Basen waren in Nachprodd. etwa 0,002%, bei Erstprodd. etwa halb so viel vorhanden; dieselben bestehen aus zusammengesetzten Aminen. Die Unters. des während der Erhitzung aus saurem Rohrzucker entweichenden W. zeigte, daſs die SS., abgesehen von der Spur CO_2, Fettss. sind und sich nicht während der Austrocknung bilden. Bei Rohrzuckern indes entstehen bei der genannten Temperatur durch Zers. des organischen Nichtzuckers unaufhörlich neue Säuremengen. Demzufolge wird fortwährend ein Teil der Saccharose invertiert. Die entstehende Lävulose zers. sich bereits bei 95° und verliert nach und nach 10% ihres Gewichtes unter Bildung eines inaktiven, auf FEHLING'sche Lsg. nicht reagierenden Körpers. Diese Zers. besteht nicht in Oxydation; es entwickelt sich dabei kein CO_2, sie tritt ebensogut in indifferentem Gas auf. Auf dieser Zers. der Lävulose beruht die nach dem Trocknen erhöhte Polarisation der Rohrzucker bei Abnahme der reduzierenden Wirkung. In den aus Rohrzucker mit dem W. verflüchtigten Prodd. fand sich Ameisens., Essig., Butters., Valerians. (?), Aceton, Furfurol und ein krystallines Sublimat, welches mit $FeCl_3$ ein intensives, unbeständiges Blau gab. (Vermutlich Maltol. D. Ref.) In zwei Tabellen sind zur Illustration des Gesagten die betreffenden Untersuchungszahlen zusammengestellt. (Sucrerie belge **23**. 180; N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. **1895**. 142—45.) SCHMITZ-DUMONT.

Baumert, *Über die chemische Untersuchung von Fleischwaren.* Es wird über Färbung von Wurst mit Karmin, Cochenille, Anilinrot etc., sowie über Nachweis von Pferdefleisch nach NIEBEL und BRÄUTIGAM und EDELMANN referiert. Neues wird nicht gegeben. (Z. Angew. Ch. **1895**. 620. [11/8.*] Dessau.) SCHMITZ-DUMONT.

J. Lifschütz, *Zur Wollfettanalyse.* Nach HERBIG (S. 621) u. E. VON COCHENHAUSEN soll man durch Verseifung von Wollfett unter ganz bestimmten Bedingungen Verseifungszahlen erhalten, welche einen Schluſs auf die im Wollfett vorhandenen Körpergruppen zulassen. Vf. hält diese von ihm geprüfte Methode für gänzlich ungeeignet zur Unters. von Wollfett, indem durch Behandlung desselben mit doppelt normaler KOH-Lsg. unter Druck nicht nur eine Verseifung, sondern auch eine teilweise Zers. der vorhandenen Fettss. stattfindet, u. demnach nach erfolgter Rk. ganz andere Körper der Titrierung unterstehen, als vorher im Wollfett enthalten waren. (Pharm. Ztg. **40**. 643. 2/10.) V. SODEN.

Griggi, *Entdeckung von freier Salicylsäure in Salol und ähnlichen Verbindungen.* Die verhältnismäſsig häufige Unreinheit des Salols u. der anderen Ester der Salicyls. führt Vf. mehr auf Verfälschungen, als auf Fabrikationsfehler zurück. Die Prüfung beruht auf der Thatsache, daſs die bekannte Eisenrk. vom Salol nicht geliefert wird. Zu 5 ccm einer äth. Lsg. von 0,1 g Salol in 10 g W. setzt er eine 10%ige Eisenlösung. Enthält das Salol auch nur Spuren von Salicylsäure, so tritt in kurzer Zeit an der Berührungsfläche beider Fll. der charakteristische blaue Ring ein, der bei reinem Salol (Betol, Kresalol, Salacetol u. Salophen) ausbleibt. (Bull. chim. pharm. **1895**. 484; Pharm. Centr.-H. **36**. 595.) PROSKAUER.

G. Looff, *Über den Nachweis von Morphin* (vergl. Bruylants **95**. I. 1043). Je nachdem der Gehalt des Ammon. molybdän. im Frohde'schen Reagens vergrößert oder verringert wird, erhält man mit Morphin und anderen Alkaloiden verschiedene Farbenrkk.

Gehalt an Ammon. molybdän. in 1 ccm H_2SO_4:

	0,001	0,005	0,01	0,05
Morphin	Lila, dann schmutzig-blau, vom Rande her gelb werdend.	Lila, nach längerer Zeit grün.	Dunkellila, dann schmutzig-braun, vom Rande schön grün werdend.	Dunkellila, vom Rande her prächtig blau.
Narkotin	Grün, dann schmutzig-gelb.	Grün.	Grün.	Grün, dann gelb, schmutzig-braun, vom Rande her prächtig blau.
Codein	Grünlich, dann hellblau.	Grünlich, dann schmutzig-blau.	Hellgrün, dann grünblau.	Gelblich, dann schön grün, vom Rande her prächtig blau.
Narcein	Grün, dann grüngelb.	Grünblau, dann schmutzgrün.	Schmutzig-grün, dann dunkelgrün.	Grün, dann schwarz, vom Rande her prächtig blau.
Strychnin	Farblos.	Farblos.	Farblos.	Farblos, später hellblau.
Brucin	Gelbrot, dann hellgelb.	Violett, dann gelbrot, später gelb.	Gelbrot, dann heller, vom Rande grün.	Gelbrot, dann braun.
Chinin	Ganz hellgrün.	Ganz hellgrün.	Ganz hellgrün.	Ganz hellgrün, vom Rande blau.
Cocain hydrochlor.	Farblos.	Farblos.	Farblos.	Farblos, dann bläulich.
Apomorph. hydrochlor.	Grün, dann graublau, später violett, am Rande gelb.	Grün, später schmutzig-grün.	Grün, später dunkel schmutzig-grün.	Dunkelgrün, später prächtig blau.

0,1 g Ammon. molybdän. zeigt im allgemeinen dieselben Rkk., wie 0,05. (D. Apoth.-Ztg.; Pharm. Post **28**. 434—35. 22/9.) v. Soden.

Lazarus, *Dr. Wender's Zuckerprobe.* Diese Methode (**93**. II. 670) zum Nachweis von Zucker im Harn mit Methylenblau ist an der Klinik von Prof. Erb, Heidelberg, eingeführt und wegen der Leichtigkeit und Eleganz ihrer Ausführung den bisherigen Methoden vorzuziehen. (Pharm. Post **28**. 459. 6/10.) v. Soden.

H. Droop Richmond, *Duclaux' Methode der Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren, die daraus abgeleiteten Gesetze, welche die Verflüchtigung beherrschen, und ihre Anwendung auf die Analyse, insbesondere auf die der Butter.* (Forts. v. S. 847.) Der Vf. untersuchte das Verhalten der aus der Butter abgeschieden flüchtigen Fettsäuren bei der Dest. in Ggw. von nicht flüchtigen Fettss., ein Fall, der bei der Butteranalyse praktisch eintritt. Butters. wird durch die Ggw. von nicht flüchtigen Fettss.

in dem der Dest. unterworfenen Flüssigkeitsgemisch nicht merklich zurückgehalten, wohl aber Capronsäure. Es läfst sich aus dem Verhältnis der aus Butter erhaltenen Fettss. im Destillat zu den destillierten Flüssigkeitsmengen bei Ggw. und bei Abwesenheit der nicht flüchtigen SS. das Verhältnis von Butters. zu Caprons. berechnen. Der Vf. fand, dafs auf 1,36 Mol. Butters. 1 Mol. Caprons. kommt; DUCLAUX hatte aus denselben Zahlen das Verhältnis 2 : 1 berechnet, und VIOLETTE hatte das Verhältnis 1,65 : 1 gefunden. Das Problem, die Flüchtigkeit der Fettss. in Ggw. eines nicht flüchtigen Körpers und von W. zu bestimmen, kann nur dann gelöst werden, wenn man zuerst die flüchtigen Fettss. vollständig abdestilliert u. sie dann bei Abwesenheit der nicht flüchtigen SS. nochmals der Dest. mit W. unterwirft. (Analyst **20**. 217—19. Oktober.) BODLÄNDER.

T. A. Glendinning, *Notiz über die gravimetrische Bestimmung der Maltose durch Fehling'sche Lösung.* Wendet man bei der Bestimmung der Maltose aus ihrem Reduktionsvermögen eine durch Kalilauge alkalisch gemachte FEHLING'sche Lsg. an, so erhält man eine gröfsere Menge Kupferoxydul durch die reduzierende Wirkung von Maltose, als wenn man die Lsg. durch Natronlauge alkalisch macht. $K_{Soc.}$ für Maltose beträgt bei Anwendung von Kalilauge 65; bei Anwendung von Natronlauge 62. Die Weinsäure wurde in beiden Fällen in Form des Natriumkaliumsalzes angewandt. Dextrose und Invertzucker zeigen kein anderes Reduktionsvermögen bei Ggw. von Kali- als von Natronlauge. Das durch Maltose aus kalihaltiger Lsg. niedergeschlagene Kupferoxydul ist dunkler rot und setzt sich nicht so schnell ab, als das aus natronhaltiger Lsg.; dagegen ist die Beschaffenheit des Nds. aus beiden Lsgg. die gleiche, wenn man durch Dextrose oder Invertzucker reduziert. Auf die Unterschiede im Reduktionsvermögen von Maltose in kalihaltiger und natronhaltiger FEHLING'scher Lsg. sind wahrscheinlich gewisse Widersprüche zurückzuführen, die sich in den Angaben vieler Autoren über den Verlauf von diastatischen Prozessen finden. (J. Chem. Soc. London **67**. 999—1002. Oktober.) BODLÄNDER.

H. Ost, *Die Bestimmung der Zuckerarten durch Kupferkaliumcarbonat.* Vf. hat vor mehreren Jahren eine Lösung von Kupferkaliumcarbonat zur Bestimmung der Zuckerarten empfohlen, deren Vorzüge vor der FEHLING'schen Lsg. hauptsächlich darin bestehen, dafs sie Rohrzucker weniger angreift, dafs ferner die durch 1 Teil Zucker gefällte Kupfermenge das $1^1/_2$—2-fache von der durch FEHLING'sche Lsg. abgeschiedenen beträgt, dafs der Wirkungswert gegen die einzelnen Zuckerarten weit gröfsere Unterschiede aufweist, und dafs schliefslich die Kochdauer das Ergebnis weit weniger beeinflufst. Demgegenüber hat SCHMÖGER als Nachteil der Kupferkaliumcarbonatlsg. angeführt, dieselbe sei weniger haltbar, als die FEHLING'sche Lsg. Vf. ändert nunmehr die Zus. der Lsg. u. löst zur Bereitung derselben nicht mehr 23,6 g Kupfervitriol, wie früher, sondern 17,5 g $CuSO_4 + 5H_2O$, 250 g K_2CO_3 und 100 g $KHCO_3$ in 1 l. Die angewendeten Kaliumcarbonate sollen chemisch rein sein. Für diese Lsg. wurden die Wirkungswerte gegen Dextrose, Lävulose, Invertzucker und Maltose neu festgestellt. Die Resultate sind in ausführlichen Tabellen wiedergegeben, zu deren Ausarbeitung zehn Punkte experimentell festgelegt wurden, während die übrigen graphisch interpoliert wurden. Die Arbeitsweise ist folgende: Je 100 ccm der Kupferlsg. werden mit 50 ccm Zuckerlsg. in einem geräumigen, enghalsigen Becherkolben auf einem Drahtnetze rasch zum Sd. erhitzt, 10 Min. gekocht, rasch abgekühlt u. mit der Wasserstrahlpumpe durch ein Asbestrohr filtriert. Man wäscht mit Kaliumdicarbonatlsg., dann mit h. W., zuletzt mit A. aus, trocknet, erhitzt zum Glühen u. reduziert im Strome von arsenfreiem Wasserstoff. Die nach obiger Vorschrift bereitete Lsg. ist bedeutend haltbarer, als die FEHLING'sche Lsg. Sie scheidet auch beim längeren Kochen mit Wasser kein Kupferoxyd ab, wie die ältere kupferreichere Lsg. Bei kalkhaltigen Zuckerlsgg. soll der Kalk vorher durch Ammonium-

oxalat gefällt werden. Eine Beimengung von Kohle, herrührend aus mitgefällten organischen Substanzen, wird leicht dadurch unschädlich gemacht, daſs man das Asbestrohr vor der Reduktion zum Glühen erhitzt.

Neben der kupferreicheren Lsg. verwendet Vf. noch eine kupferärmere aus 3,6 g $CuSO_4 + 5H_2O$, 250 g K_2CO_3 und 100 g $KHCO_3$ im Liter. Dieselbe dient zur Bestimmung des Invertzuckers, da, wo nicht reduzierende Zucker vorherrschen, z. B. im Rübenrohzucker. Die Lsg. gestattet die Anwendung von höchstens 30—38 mg Invertzucker zu jedem Versuche. Auſserdem dient diese kupferarme Lösung zum qualitativen Nachweise von Spuren reduzierender Zucker überhaupt; hierin übertrifft sie jedes andere Reagens an Zuverlässigkeit. Die Arbeitsweise ist wie oben angegeben; jedoch beträgt die Kochdauer nur 5 Minuten. Es wird eine neue ausführliche Tabelle mit den Reduktionswerten für reinen Invertzucker und für Rohrzucker-Invertzuckergemische mit 5—0,02% Invertzucker gegeben.

Besondere Aufmerksamkeit ist auf gute Asbeströhren zu verwenden. Vf. hat einige von E. MERCK bezogene Asbestsorten auf ihre Brauchbarkeit geprüft. (Chem.-Ztg. **19**. 1784—85. 1829—30. 2/10. u. 9/10. Hannover. Techn.-chem. Lab. der Hochschule.) MEYER.

Bernhard Schöndorff, *Eine Methode der Harnstoffbestimmung in tierischen Organen und Flüssigkeiten.* Vf. stellt zunächst fest, daſs Harnstoff sich schon bei 150° in Kohlens. und Ammoniak sowohl beim Erhitzen mit Phosphors. als mit alk. Chlorbariumlsg. vollständig zersetzt. Darauf wurden die in tierischen Fll. u. Organen bekanntermaſsen vorkommenden stickstoffhaltigen Körper geprüft: 1. auf ihre Zersetzlichkeit bei 150° beim Erhitzen mit Phosphors. und mit alk. Chlorbariumlsg.; 2. auf ihre Fällbarkeit durch Phosphorwolframs.-Salzs. Die Amidoss., Glykokoll, Alanin, Leucin, Sarkosin, Taurin, Tyrosin, m-Amidobenzoës., Asparagins. wurden nicht durch Phosphorwolframs. u. Salzs. gefällt und gaben beim Erhitzen mit Phosphors. auf 150° keinen Stickstoff ab, noch bildeten sie auſser Spuren keine Kohlens. beim Erhitzen mit alk. Chlorbariumlsg. auf 150°. Nach KJELDAHL's Methode wurde bei allen diesen Amidoss. der richtige Wert für Stickstoff gefunden. Beim Erhitzen mit Phosphors. auf 230° (Taurin erst bei 240°) spalten untersuchte Amidoss. allen Stickstoff als Ammoniak ab.

Die Körper der Harnsäuregruppe: Harns., Caffeïn, Xanthin und Guanin werden durch Phosphorwolframsäuremischung vollständig gefällt, Allantoin und Alloxantin nicht. Sie sind sämtlich unl. in A. Kreatin ist nicht fällbar durch Phosphorwolframs.-Salzs., geht beim 10-stünd. Erhitzen mit verd. Essigs. auf 60° in Kreatin über, von dem 74,07% durch Phosphorwolframs.-Salzs. gefällt werden. Während es, bei 150° mit Phosphors. erhitzt, in Methylhydantoin und Ammoniak gespalten wird, zerfällt es mit alk. Chlorbariumlsg. zunächst in Sarkosin und Harnstoff.

Auf Grund der beobachteten Thatsachen giebt Vf. folgende Vorschrift zur Harnstoffbestimmung: I. Im Blute und anderen tierischen Fll. 1 Vol. Blut, resp. Fl. wird mit 2 Vol. Phosphorwolframs.-Salzs. (aus 100 ccm Salzs. von der D. 1,24 u. 900 ccm Phosphorwolframsäurelsg. von KAHLBAUM) vermischt (in manchen Fällen muſs noch mehr Phosphorwolframs.-Salzs. zugesetzt werden) u. nach 24 Stdn. filtriert. Das Filtrat wird mit getrocknetem Kalkhydrat verrieben u. wieder filtriert. Von diesem Filtrate wird eine entsprechende Menge aus einer Bürette in ein ERLENMEYER'sches Kölbchen, das vorher mit 10 g krystallisierter Phosphors. beschickt ist, gebracht. Man erhitzt nun im Trockenschranke von dem Momente an, wann alles W. abgedunstet ist, 4,5 Stdn. auf 150°. Aus dem Rückstand wird der Stickstoff nach KJELDAHL bestimmt.

Zur Bestimmung der Kohlens. wird eine andere Menge aus der Bürette abgemessen und mit dem gleichen Volum SALKOWSKI'scher alk. Chlorbariumlsg. (zu 1 l

gesättigter Lsg. von Chlorbarium 15—20 ccm Natronlauge von der D. 1,34) versetzt und nach 24 Stdn. abfiltriert. Von diesem Filtrate werden 15 ccm mit 4—5 g $BaCl_2$ im Einschmelzrohr auf 150° erhitzt; die gebildete Kohlens. wird nach PFLÜGER bestimmt. Von der gefundenen Menge CO_2 ist die abzuziehen, welche als präformiert in der Lsg. vor dem Erhitzen auf 150° gefunden wird.

II. In tierischen Organen. Von dem gleich nach dem Tode des Tieres genommenen, von sichtbarem Fett und Bindegewebe befreitem, zerkleinertem Organe wird eine gewogene Menge mit der fünffachen Menge A. versetzt und unter öfterem Umschütteln 48 Stdn. stehen gelassen. Man filtriert, zerreibt den Rückstand noch mehrmals mit absol. A. und dampft die vereinigten Filtrate auf dem Wasserbade nach Ansäuern mit Essigs. bei 50—60° bis zur Sirupdicke ein. Der Rückstand wird mit absol. A. aufgenommen, die alkoh. Lsg. wieder eingedampft. Dieser Rückstand wird in W. gel., mit Phosphorwolframs.-Salzs. versetzt u. wie oben weiter behandelt. (PFLÜGER's Arch. **62**. 1—57. 8/10. Bonn. Physiolog. Inst.) SIEGFRIED.

Th. Lohnstein, *Über die densimetrische Bestimmung des Traubenzuckers im Harne.* Bekanntlich gilt die Methode von ROBERTS zur Bestimmung des Traubenzuckers im Harne, welche auf der Berechnung des Zuckergehaltes aus der D. des ursprünglichen Harnes u. des mit Hefe vergorenen beruht, für ungenau. Der Faktor, mit dem die Abnahme der D. multipliziert werden muſs, ist nicht konstant. Vf. entwickelt für diesen eine Gleichung, nach welcher in jedem einzelnen Falle der Faktor zu berechnen ist, mit Hilfe dessen dann eine genaue Bestimmung des Zuckergehaltes nach ROBERTS' Methode möglich ist:

$$f = 234 - {}^3/_7(p-3) + {}^3/_4(t-20) + 487(s'-1{,}02),$$

wobei:

$$s' = s_2 + {}^1/_6(s_1 - s_2).$$

p sind die gesuchten Prozente, t = Temperatur, s_1, s_2 = D. Hierbei ist angenommen, daſs t in beiden Bestimmungen konstant ist. Ist t verschieden, so ist in der Gleichung $t = t_2$ zu setzen und zu $s_1 - s_2$ die Korrektionen $0{,}0002(t_1 - t_2)$ oder $0{,}0003(t_1 - t_2)$ zu fügen.

Bei Ausführung der Bestimmung, welche selbst 0,1% Zucker mit Sicherheit erkennen läſst, bringt man zu ca. 50 ccm Harn etwa 2 g zuckerfreie Preſshefe, bestimmt jetzt erst die D. s_1 (am besten mit Vfs. Urometer [Allgem. med. Central-Ztg. **1894**. 31]), läſst 24 Stdn. vergären, wobei man wenigstens anfangs auf 30—35° erwärmt, und bestimmt dann die D. s_2. Ein Annäherungswert für p wird ermittelt nach der Gleichung:

$$p = (s_1 - s_2 + 0{,}0002[t_1 - t_2]) \times 234,$$

wenn t_2 zwischen 15° und 20° liegt, nach:

$$p = (s_1 - s_2 + 0{,}0003[t_1 - t_2]) \times 234,$$

wenn t_2 zwischen 20° und 25° liegt. Diesen Wert für p setzt man in die oben angeführte Gleichung:

$$f = 234 - {}^3/_7(p-3) + {}^3/_4(t-20) + 487(s'-1{,}02)$$

ein und erhält so den Wert für f. Den verbesserten Wert für p giebt die folgende Gleichung:

$$p = \frac{v_2}{v_1}\left(s_1 - s_2\left\{\begin{matrix}0{,}0002(t_1-t_2)\\0{,}0003(t_1-t_2)\end{matrix}\right)f,\right.$$

wobei v_2 das Volum des mit Hefe versetzten, v_1 das des ursprünglichen Harnes ist. (PFLÜGER's Arch. **62**. 82—110. 8/10. Berlin. Sep. v. Vf.) SIEGFRIED.

Schluſs der Redaktion: den 29. Okt. 1895.

Chemisches Central-Blatt.

1895 Band II. Nr. 21. 20. November.

Apparate.

S. Cerhez, *Asbestluftbad.* Der Vf. beschreibt eine aus Asbest hergestellte Schale, welche als Luftbad dienen kann, und ein Becherglas, welches durch Aufsetzen eines aufgeschliffenen Helmes in eine Retorte verwandelt werden kann. (Z. Angew. Ch. **1895**. 561.) BODLÄNDER.

A. Stutzer und **R. Burri**, *Einfache Thermostaten für gärungsphysiologische und bakteriologische Arbeiten, sowie für die Prüfung von Saatwaren.* Für Arbeiten, bei denen eine Temperaturschwankung von $\pm 1°$ C. zulässig ist, haben Vff. einen Thermostaten konstruiert, dessen Grundform diejenige eines zweithürigen Schrankes ist, welcher einen inneren Raum von 110 cm Höhe, 86 cm Breite u. 40 cm Tiefe besitzt. Der Raum ist zum Schutze gegen Wärmeabgabe mit einem dreifachen Isoliermantel umgeben. Die äufserste Lage desselben wird durch eine Holzverkleidung gebildet, die den eigentlichen Schrank von allen Seiten, mit Ausnahme des Bodens, umgiebt. Dieser Holzmantel ist in seiner ganzen Ausdehnung inwendig mit einer Lage starken Filzes (als 2. Isolierschicht) ausgeschlagen. Die Frontseite des Holzgehäuses trägt in Scharnieren die beiden Thüren aus Eisenblech, die auch ihrerseits auf der Innenseite je eine mit Zinkblech überdeckte Filztafel tragen. Das Holzgehäuse läfst sich samt Filzauskleidung und Thüren als Ganzes glockenartig von dem innersten Teile, dem Wasserbehälter, entfernen. Der Wasserbehälter besteht aus einem mit Abflufshahn versehenen doppelwandigen Zinkkasten, welcher alle Seiten des Thermostaten, mit Ausnahme der Thürseite umgiebt, und dessen Wände einen Abstand von 2 cm haben. Der Boden der äufseren Wand, der als Heizfläche dient, ist aus Kupferblech gefertigt. Die äufsere Wand der Decke trägt links und rechts je eine kreisförmige Öffnung für die Wasserzufuhr; eine ebensolche Öffnung durchbricht die äufsere und innere Zinkwand der Decke in der Mitte und ist für den Thermoregulator bestimmt. Der Zinkkasten ist nur zu $^1/_4$—$^1/_3$ der Höhe mit W. gefüllt, so dafs der Thermoregulator (ein ROHRBECK'scher Dampftensionsregulator) nicht im W., sondern im Dampfmantel steht. Als Wärmequelle dient ein Bunsenbrenner.

Die innere Ausrüstung des Thermostaten besteht aus einem in sich fest verbundenen u. als Ganzes herausnehmbaren Gerüste von Winkeleisen, welches sowohl als Widerstand gegen den auf den Boden und die Wände des Zinkkastens ausgeübten Wasserdruck funktioniert, als auch gestattet, bis 16 verzinkte Eisenblechwannen aufzunehmen; eine der letzteren ist mit W. gefüllt, um die Luft feucht zu erhalten. Der Thermostat wird von FRANZ MÜLLER in Bonn angefertigt. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 1. [Abtlg. II] 625—27. Bonn.) PROSKAUER.

Augusto Pizzi, *Das Kompensationsdensimeter von Galaine zur Untersuchung der Milch.* Das genannte Densimeter wird vom Hause LANGLET in Paris in den Handel gebracht. Dasselbe besteht aus einem gewöhnlichen Densimeter, an dessen unteres Ende eine flache Metallkapsel gehängt ist. In dieser Kapsel befindet sich eine Fl., welche durch ihre Ausdehnung automatisch die Temperaturkorrektur hervorbringen soll. Im Gegensatz zu einer Unters., welche aus dem Munizipallabora-

torium zu Paris stammt, findet Vf. das Instrument nicht empfehlenswert. Die Skala zeigt Differenzen von den wahren Werten, ist also schlecht kontrolliert, u. der Kompensationsapparat, die Kapsel, funktioniert nicht in dem von dem Erfinder angegebenen Sinne. Zum Schluſs untersucht Vf. die in der Kapsel enthaltene Fl. und erkennt dieselbe als Chlf. (Staz. sperim. agric. ital. **28**. 575—80. 14/10. [31/8.] Regio nell' Emilia.) FROMM.

P. N. Raikow, *Kurze Thermometer mit weitgehender Skala.* Vf. läſst die Thermometerkapillare nicht in einer geraden, sondern in einer gebogenen Linie verlaufen. Hierdurch wird die Kapillare ganz unabhängig von der Länge des Thermometers, so daſs man ganz kurze Thermometer mit sehr weitgehender Skala herstellen kann. In Thermometer Fig. 72 verläuft die Kapillare zickzackförmig in vertikaler Richtung u. kann entweder in einer geraden Ebene oder in derselben Weise um einen Cylinder angeordnet sein. Um durch Auf- u. Niedersteigen die Zerreiſsung des Quecksilber-

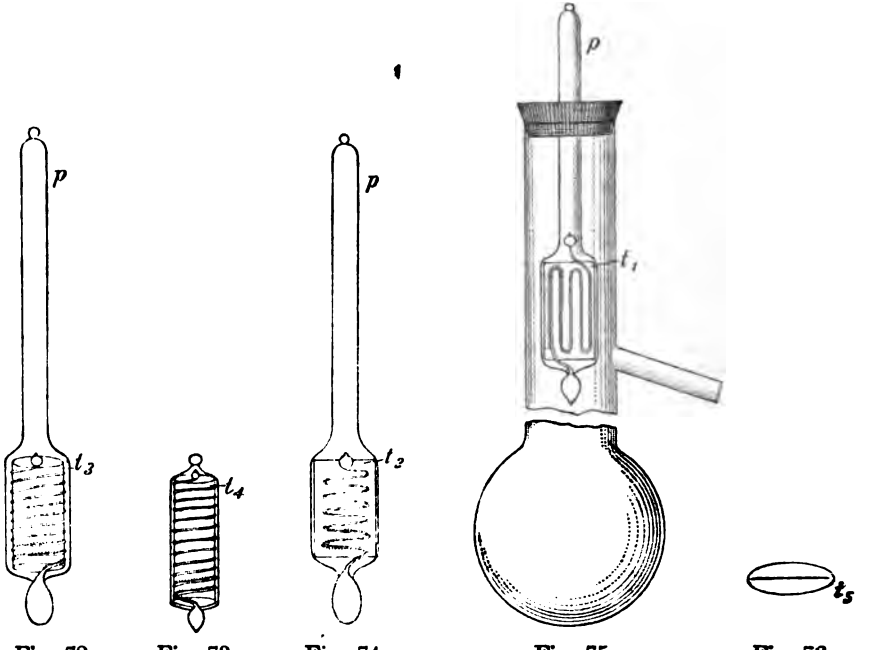


Fig. 72 Fig. 73. Fig. 74. Fig. 75. Fig. 76.

fadens zu vermeiden, wird der obere Teil der Kapillare mit einem indifferenten Gas angefüllt. Bei dem Thermometer Fig. 73 verläuft die Kapillare ebenfalls zickzackförmig, aber in fast horizontaler Richtung, so daſs bei normalem Arbeiten ein Zerreiſsen des Quecksilberfadens nicht eintreten kann. In dem Thermometer Fig. 74 steigt die Kapillare schraubenförmig um einen Cylinder t_2 auf. Die Kapillare kann entweder auf der Oberfläche des Cylinders oder besser in einer entsprechenden Rinne liegen. Der Cylinder kann auch ganz fehlen, in welchem Falle die Kapillarwindungen an der inneren Wand der Thermometerröhre anliegen müssen, und die Skala auf der äuſseren Seite derselben aufgetragen sein muſs. Alle diese Thermometer sind mit langem Röhrenstiel p versehen. In Fig. 75 ist ein solches Thermometer ohne Stiel veranschaulicht, welches auf dem Prinzipe des Thermometers Fig. 74 konstruiert ist und wegen seiner unbedeutenden Länge „Taschen- oder Reisethermometer" genannt

werden kann. Die Thermometerröhre bei den Thermometern Fig. 72 und 73 kann vorteilhaft statt cylindrisch elliptisch sein, wie in Fig. 76 dargestellt ist. (Chem.-Ztg. **19**. 1788. 2/10.) MEYER.

Arthur Stein, *Extraktionsapparat für Zucker, Fett, Gerbsäure und ähnliche Stoffe.* Der Zweck des Apparates besteht in der raschen Extraktion von Substanzen behufs quantitativer Bestimmung oder Gewinnung von Extrakten unter gleichzeitiger

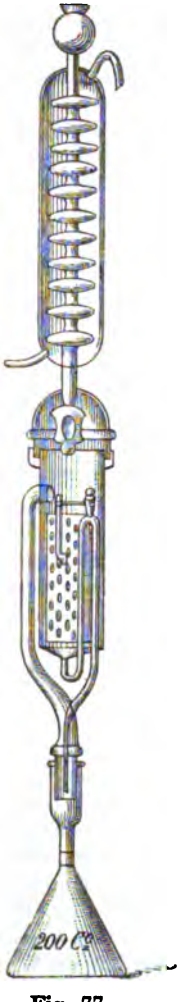


Fig. 77.

Fig. 78.

Fig. 79.

Fig. 80.

Fig. 81.

Fig. 82.

Kontrolle der Materialerschöpfung. Der App. (s. Figg. 77—82) besteht aus dem Extraktionsgefäfs (Fig. 77—81), welches den Extraktionskorb, einen aus Metall, Porzellan, Glas, Filz oder Papier gefertigten Behälter (Fig. 82) aufnimmt. Die Verb. des Kölbchens (Fig. 77) wird mittels eines Kautschukschlauches oder -pfropfens erzielt. Die Dämpfe werden durch einen Doppelmantel (Fig. 77 und 78) mittels eines

äufseren Rohres (Fig. 80 und 81) oder durch das innere Rohr (Fig. 79) aufwärts geleitet und gelangen in den Kühler, dessen Verb. ein Quecksilbergasverschlufs herstellt. Der Kühler enthält ein konisches, mehrfach linsenförmig erweitertes, eine grofse Oberfläche bietendes Rohr, dessen unterer Teil kugelförmig vergröfsert ist und Öffnungen für den Gaseintritt trägt, wodurch ein Stauen der Fll. u. Gase vermieden wird. Das Kondensat passiert das zu extrahierende Material u. fliefst in Fig. 79—81 abwärts, wobei ein Dreiweg- oder Universalquetschhahn den Durchfluſs derart reguliert, dafs eine beliebige Flüssigkeitsmenge das Material in dem Extraktionskorbe stets deckt. Für variierende Substanzmengen ist diese Anordnung empfehlenswert. Bei gleichbleibender Quantität ist es zweckmäfsig, die Fl. mittels des oben offenen Heberrohres (Fig. 77 und 78) oder mittels des gleichschenkligen Röhrchens (Fig. 79 bis 81) kontinuierlich abzuleiten.

Die Probeentnahme erfolgt durch Neigen des Seitenröhrchens (Fig. 77), Einstellen des Dreiweghahnes (Fig. 79 und 80) oder durch Öffnen des Universalquetschhahnes nach vorhergehendem Abziehen des Kautschukröhrchens (Fig. 81). Diese Hilfsmittel ermöglichen gleichzeitig die Trennung der einzelnen Extraktionsphasen.

Besonderen Wert schreibt der Erfinder dem Apparate für die Ausführung der alkoholischen Extraktion bei der Zuckerrübenanalyse zu. Thatsächlich gestattet derselbe in einer Operation den wirklichen Zucker- und Markgehalt nebst dem Saftfaktor zu bestimmen. Es genügt, innerhalb 12 Stunden die Extraktion der gleichmäfsig jedem Wagen oder Diffuseur entnommenen Durchschnittsprobe der Rübenschnitte 4—6mal durchzuführen, um für die gesamten Betriebsrechnungen eine absol. Ausgangsziffer zu haben. Die Apparate werden geliefert von Kappus und Simek in Prag und von Fritz Fischer und Röwer, Stützerbach. (Chem.-Ztg. **19**. 1833 bis 1834. 9/10.) Meyer.

R. Leybold's Nachfolger, *Versuche mit Acetylengas.* Der in Fig. 83 dargestellte Apparat ist aus Eisen oder Stahl gefertigt und besitzt einen Druckregulator *d*. Nach Abschrauben des Oberteiles *o* wird die Bombe *B* mit etwa 100 g Calciumcarbid gefüllt. Nach Entfernung der knieförmigen Abzweigung *a* u. Schliefsen des Hahnes *b* wird *c* mit W. gefüllt, worauf man *a* wieder aufsetzt u. es mit *c* verbindet. Die Verb. dient zur Ausgleichung des Druckes in beiden Gefäfsen. Das Glasrohr *d* taucht in den Cylinder, welcher dem gewünschten Druck entsprechend mit Quecksilber gefüllt ist. Bei der Benutzung wird Hahn *c* und *b* ganz wenig geöffnet, so dafs das W. tropfenweise in *B* einfliefst. Nach Schliefsen des Hahnes *c* entweicht das Gas bei etwaigem Überdruck durch die Sperrfl. Der Trockencylinder *f* wird mit Watte gefüllt. Die anderen Angaben des Vfs. über die Art der Anstellung von Beleuchtungsverss. etc. bringen nur Bekanntes. (Chem.-Ztg. **19**. 1834. 9/10. Cöln a. Rh.) Meyer.

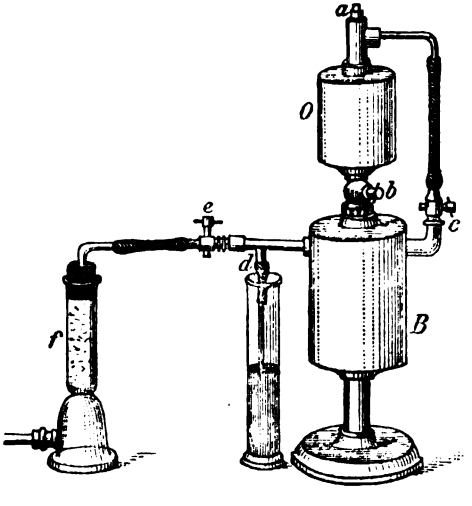


Fig. 83.

Anorganische Chemie.

E. Klimenko, *Über den Einfluſs der Salzsäure und der Chlorsalze auf die photochemische Zersetzung des Chlorwassers.* Zur Ermittelung des Einflusses der Salzs. und der Chlorverbb. auf die photochemische Zers. des Chlorwassers wurden einerseits eine Reihe von Glasröhren mit reinem Chlorwasser, andererseits solche mit einem Zusatz von Salzsäure, resp. von Chloriden unter denselben Bedingungen dem Sonnenlichte ausgesetzt. Es ergab sich, daſs die Salzs., sowie die Chlorsalze die Zers. hemmen. Wenn in den Röhren mit reinem Chlorwasser das freie Chlor verschwunden war, enthielten die anderen noch wechselnde Mengen Chlor, und zwar bleibt bei weitem die gröſste Quantität in den mit Salzs. beschickten Röhren unverändert. Vf. erklärt diese Thatsache folgendermaſsen: Reines Chlorwasser zersetzt sich unter dem Einflusse des Sonnenlichtes im Sinne der Gleichungen:

$$1.\ Cl_2 + H_2O = HCl + HClO.$$
$$2.\ 3HClO = 2HCl + HClO_3.$$

Setzt man jedoch von vornherein HCl zu, so wirkt dieselbe auf die nach 1. gebildete unterchlorige S. wiederum unter Regenerierung von Cl:

$$3.\ HClO + HCl = Cl_2 + H_2O,$$

so daſs eine erhebliche Zers. des Chlorwassers nicht zu Stande kommt. — Das numerische Resultat der Verss. giebt folgende Tabelle wieder, in welcher diejenige Menge Cl, welche in den HCl enthaltenden Röhren gefunden wurde, nachdem die reines Chlorwasser enthaltenden vollkommene Zers. zeigten, mit 1 bezeichnet ist:

I. Gruppe	Cl	II. Gruppe	Cl
HCl	1	$MgCl_2$	0,5301
LiCl	0,3079	$CaCl_2$	0,3901
NaCl	0,1732	$SrCl_2$	0,3022
KCl	0,0900	$BaCl_2$	0,2846
		$ZnCl_2$	0,2004
		$CdCl_2$	0,0424.

Setzt man diese Zahlen in Beziehung zum periodischen System, so ergiebt sich, daſs dieselben mit steigendem Atomgewicht des Metalls in derselben Gruppe abnehmen und beim Übergang zur nächsten Gruppe zunehmen.

Die durch den Zusatz von Chloriden bewirkte Verzögerung läſst sich in der Weise erklären, daſs die nach Gleichung 2. gebildete Chlors. mit dem Chlorid reagiert:

$$4.\ HClO_3 + KCl = KClO_3 + HCl,$$

und daſs die freie HCl dann mit der sich neu bildenden unterchlorigen S. Cl und H_2O nach 3. zurückbildet. Die Menge des freien Chlors hängt augenscheinlich von der relativen Leichtigkeit ab, mit welcher sich das betr. Chlorsalz zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2558—64. 28/10. [5/10.].) MEYER.

Victor Gordon, *Über die Absorption des Stickoxyduls in Wasser und in Salzlösungen.* Da bei den Beobachtungen von SETSCHENOW über die Absorption der Kohlens. in Salzlsgg. die gefundenen Regelmäſsigkeiten möglicherweise bedingt waren durch die chemische Einw. der Kohlens. auf die Salze, prüfte der Vf. das Verhalten von Stickoxydul gegen verschieden konz. Lsgg. folgender Stoffe in W.: LiCl, NaCl, KCl, Na_2SO_4, K_2SO_4, Li_2SO_4, $CaCl_2$, $SrCl_2$ und $MgSO_4$. Die Versuchstemperaturen waren bei allen Lsgg. 8,1, 11, 15,1, 18,6 u. 22,3°. Die Absorption wurde mit Hilfe

des OSTWALD'schen Absorptiometers bestimmt. Der Vf. fand, daſs, wenn a der Absorptionskoeffizient des Stickoxyduls in W., a_1 der in der Lsg., M die Anzahl der in der Volumeinheit vorhandenen Salzmoleküle ist, für verschiedene Konzentrationen desselben Salzes und gleiche Temperatur die Beziehung besteht:

$$\frac{a-a_1}{M^{2}/_{3}} = \text{konst.}$$

Für dasselbe Salz steigt die Konstante mit sinkender Temperatur. Bei gleicher Temperatur ist sie für LiCl, NaCl, KCl angenähert gleich groſs, für $MgSO_4$ und K_2SO_4 etwa doppelt so groſs, als für jene Salze; bei K_2SO_4, Li_2SO_4, $CaCl_2$ u. $SrCl_2$ hat die Konstante einen etwa $1^{1}/_{2}$-mal so groſsen Wert, als für LiCl. Ähnliche Folgerungen lassen sich aus den Verss. von STEINER (**94**. II. 75) über die Absorption des Wasserstoffs in Zucker- und Salzlsgg. ziehen; indessen variieren die Werte der Konstanten für dasselbe Salz hierbei um etwa 20% ihres Wertes. (Z. Physik. Chem. **18**. 1—16. 11/10. Berlin. II. Chem. Lab.) BODLÄNDER.

A. Clever und **W. Muthmann**, *Zur Kenntnis der Verbindungen des Selens mit dem Arsen.* Die vorliegende Abhandlung bezieht sich auf die Zersetzung des Arsenpentaselenides mit Alkalien, Alkalisulfiden u. Alkaliseleniden. Das *Arsenpentaselenid* wurde durch Zusammenschmelzen von Arsen (15 g) mit Selen (39,5) im Porzellantiegel als spiegelglänzende und sehr spröde Masse erhalten. Trägt man dasselbe fein gepulvert in Kalilauge ein, so tritt unter starker Wärmeentwickelung und Selenabscheidung Zers. ein. Arbeitet man bei Eiskühlung, so tritt unter Grünfärbung Lsg. ein. Aus derselben konnten durch Krystallisation reine Krystalle nicht erhalten werden. Bessere Resultate wurden erhalten, als die Lsg. von Arsenpentaselenid in konz. Kalilauge in absol. A. eingegossen wurde. Es schieden sich orangerote Krystalle der Zus. $K_6As_2Se_6O_3 + 10H_2O$ aus, also ein *Kaliumoxyselenoarseniat*. Ein Analogon zu dieser Verb. liegt in dem von GEUTHER dargestellten Salz $Na_6As_2S_6O_5 + 24H_2O$ vor. Die Selenverb. ist sehr unbeständig und scheidet an der Luft Selen ab. Mit Säuren bildet sich Arsenpentaselenid. Letzteres ist ein Pulver von braunroter Farbe. Sein Verhalten gegen Alkalien gleicht im allgemeinen dem der Schwefelverbb. Ein Parallelversuch mit Arsenpentasulfid und Kalilauge führte wegen der Zersetzlichkeit der entstandenen Lsg. zu keinem Resultate.

Kaliummetaselenoarseniat, $KAsSe_3 + 2H_2O$, wurde nach verschiedenen Versuchen gewonnen, indem man 3 g KOH, in 8 ccm W. gel., mit 5 g Se kochte u. nach dem Zufügen von 11 g Arsenpentaselenid noch 10 Min. kochte. Nach dem Abkühlen wurde die Fl. in 200 ccm absol. A. einfiltriert. Neben Kaliumoxyselenoarseniat, selenigsaurem Kali und einer orangeroten Verb. bildeten sich rotgelbe bis rotbraune Prismen der obigen Verb. Durch Einw. von Kaliumsulfid auf das Pentaselenid erhält man das *Kaliumsulfoselenoarseniat*, $3K_2S.As_2Se_5 + 12H_2O$, Nadeln von der Farbe des Kaliumdichromats; sehr empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit; schmilzt bei Handwärme. SS. zers. in Pentaselenid und Schwefel.

Natronlauge wirkt auf Arsenpentaselenid ganz anders wie Kalilauge; es bildet sich ein bisher unbekanntes Hydrat des *Natriummonoselenids*, $Na_2Se + 10H_2O$, weiſse, leicht zersetzliche Nadeln, daneben entsteht *Natriumoxyselenoarseniat*, $3Na_2Se.3Na_2O.As_2O_5 + 50H_2O$. Dieser Körper ist verhältnismäſsig beständig und im Vakuum über Schwefelsäure umkrystallisierbar. Ein Analogon, welches statt Selen Schwefel enthält, hat PREIS dargestellt. — Wie aus Selenkalium und Arsenpentaselenid ein Salz der Selenoarsens. $KAsSe_3$ entstand, hätte man bei gleichem Verfahren aus Selennatrium ein dem SCHLIPPE'schen Satz analoges Prod. erwarten sollen. Es bildet sich jedoch neben anderen Prodd. ein *Natriumselenoarsenit*, $Na_3AsSe_3 + 9H_2O$, in rubinroten, regulären Tetraëdern. — *Natriumsulfoselenoarseniat*, $3Na_2S.As_2Se_5$

$+ 18H_2O$, bildet sich bei der Einw. von Natriumsulfid auf Arsenpentaselenid in goldgelben Krystallen. Dieselben sind ebenfalls leicht zersetzlich.

Ammoniumverbb. konnten wegen ihrer aufserordentlich grofsen Zersetzlichkeit nicht in reinem Zustande dargestellt werden.

Bei Versuchen, welche dahin zielten, durch Einw. von Selenkalium auf arsenige und auf Arsensäure zu Selenoarsensäuren zu gelangen, wurden aus Selenkalium und Arsens. braune Nädelchen von $K_2Se_2 + 2H_2O$ erhalten, welche an der Luft unter Selenabscheidung zerfliefsen. Auch gegen W. sind sie sehr empfindlich. (Z. Anorg. Ch. **10**. 117—47. 18/9. [15/7.] München. Chem. Lab. der kgl. Ak. d. Wiss. MEYER.

F. Becke, *Beitrag zur Kenntnis der Carborundumkrystalle CSi.* FRAZER fand (**93**. II. 964) bei rhomboedrischer Krystallisation eine grofse Zahl von Rhomboedern, das Prisma erster Art und die Endfläche, nach der die Krystalle tafelförmig sind. Er machte auf die Winkelähnlichkeit mit dem tesseralen System aufmerksam, konstatierte Zwillingsbildung nach dem Grundrhomboeder und bestimmte c = 1,2264. Vf. konstatierte an seinen durchweg hexagonalen Tafeln mit vorherrschenden End- und schmalen Randflächen dieselbe Verzwillingung und bewies die rhomboedrische Symmetrie auch durch die Ätzmethode. Durch dieselbe wurde zugleich die rhomboedrisch-hemimorphe Ausbildung festgestellt, so dafs die Substanz in eine Gruppe mit dem Turmalin gehört. Als wahrscheinlichstes Axenverhältnis wird c = 1,2243 angegeben. Trotz der Ähnlichkeit in der Gestalt kann Vf. nicht recht an morphotropische Beziehungen zum Diamant glauben. Die Krystalle waren positiv doppelbrechend und von Farbe entenblau bis blaugrün. (Z. Krystall. **24**. 537—42. 28/6. [Prag].) HAZARD.

P. Lebeau, *Über ein Berylliumcarbid.* Beryllerde wurde mit der Hälfte ihres Gewichtes an Zuckerkohle gemischt, unter Zusatz von etwas Öl in kleine Cylinder geformt und diese, nachdem sie calciniert worden waren, im elektrischen Ofen unter Anwendung eines Stromes von 950 Amp. und 40 Volt 10 Minuten erhitzt. Bei einer Reihe von Verss., bei denen ein Strom von 350 Amp. und 50—60 Volt angewendet wurde, konnte nur eine Stickstoff oder N und C enthaltende Verb. erhalten werden. Bei gut geleiteter Operation findet man im Innern des Tiegels eine mit Graphit bedeckte, geschmolzene Masse, das Berylliumcarbid, welches nur durch geringe Mengen Graphit verunreinigt ist. Das Berylliumcarbid besteht aus durchscheinenden, braungelben, mikr. Nadeln, D^{15}. 1,9, die im Aussehen an das Aluminiumcarbid (**94**. II. 268) erinnern, Quarz ritzen, und in ihren chemischen Eigenschaften sich sehr dem Aluminiumcarbid nähern. Chlor greift die Verb. bei Rotglut unter Erglühen an unter Bildung von flüchtigem Berylliumchlorid und einem schwarzen Rückstand von amorpher Kohle und Graphit, Brom bildet bei gleicher Temperatur ein Sublimat des Bromids, Jod ist gegen 800° ohne Einw., O bewirkt bei Dunkelrotglut eine oberflächliche Oxydation, Schwefeldampf bildet oberhalb 1000° ein Sulfid, Phosphor und N wirken bei Rotglut nicht ein. — Wie das Aluminiumcarbid, so bildet auch das Berylliumcarbid mit Wasser Methan, diese Rk. geht sehr langsam auch beim Ansäuern vor sich, ist dagegen heftig und vollständig bei Anwendung einer konz. Alkalilsg. Konz. H_2SO_4 wird beim Kochen mit Berylliumcarbid reduziert, konz. HCl u. HNO_3 wirken langsam ein, dieselben SS. bewirken verdünnt eine vollständige Zerstörung des Carbids.

Die Zus. des Carbids wurde auf drei Wegen bestimmt: 1. Durch Einw. von Cl, Bestimmen des Be in dem gebildeten Chlorid u. Wägen der zurückbleibenden Kohle. 2. Durch Kochen des pulverisierten Carbids mit konz. HNO_3. Der Rückstand der verd. filtrierten Lsg. ergab die Menge des Graphits, das Be wurde in der Lsg. durch Fällen mit Ammoniumsulfhydrat bestimmt. 3. Durch Messen des durch Einw. einer konz. Natronlsg. gebildeten Methans. — Vf. schliefst aus seinen Verss., besonders

aus der Ähnlichkeit des Carbids mit Aluminiumcarbid, dafs dem Berylliumcarbid die Formel Be_4C_3 zukomme. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 496—99. [7/10.*] Lab. v. MOISSAN.) HESSE.

Otto Pettersson, *Kohlenstoffverbindungen von den Metallen der seltenen Erden.* Vf. hat durch Reduktion in Kohletiegeln mittels des elektrischen Stromes einer Dynamomaschine von 45—100 Amp. und ca. 60 Volt die Oxyde der seltenen Erden in Carbide übergeführt. Der Tiegel war von einem eisernen Mantel umgeben, welcher mit dem negativen Pol verbunden wird; als positiver Pol diente eine bewegliche Kohlenstange. Die erhaltenen Carbide, welche sich geschmolzen auf dem Boden des Tiegels ansammeln, sind krystallinisch, spröde, auf frischer Bruchfläche goldgelb oder messinggelb, die sich aber sehr schnell durch Oxydation grau färbt. Sämtliche dargestellten Carbide werden von W. unter heftiger Entwickelung von Wasserstoff und carburiertem Wasserstoff und unter Abscheidung von Oxydhydrat und graphitischem Kohlenstoff angegriffen. Die Analyse geschieht am besten durch Erhitzen der gepulverten Substanz zur Glühhitze in einem Platinrohr unter Überleiten von Sauerstoff. Die gebildete Kohlensäure wird in Barytwasser aufgenommen und volumetrisch bestimmt, das Oxyd gewogen. Der Graphit, welcher als accessorischer Gemengteil zu betrachten ist, wird durch Auflösen in verd. Salpeters., Filtrieren durch einen Platintrichter mit Asbest und Glühen desselben bestimmt.

Yttriumcarbid YC_2, D. 4,188 (4,183), *Lanthancarbid* LaC_2, D. 4,716 (4,715; 4,718). Cerium- und Niobcarbide sollen später beschrieben werden. Aus den Carbiden der seltenen Erdmetalle sellt man am leichtesten die neutralen, wasserfreien Chloride dar durch Erhitzen in einem Strom von Salzsäure bei lebhafter Glühhitze. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2419—22. 28/10. Stockholms Högskolas Lab.) MEYER.

Ludwig Moeser, *Zur Kenntnis der eisensauren Salze. Kaliumferrat* entsteht bei Erhitzen von 1 Tl. Eisenfeile mit 2 Tln. KNO_3 unter lebhaftem Erglühen, ferner beim Glühen von Fe_2O_3 mit KOH im O-Strome oder beim Schmelzen von Kaliumsuperoxyd (2 Tle.) mit Fe_2O_3 (1 Tl.). Aufserdem bilden sich eisens. K u. *eisens. Na* beim Leiten des elektrischen Stromes durch KOH-, bezw. NaOH-Lauge, wenn man als Anode eine Eisenplatte verwendet, oder beim Einleiten von Cl in konz. KOH-, bezw. NaOH-Lauge, in welcher $Fe_2(OH)_6$ suspendiert ist. Behufs Darst. von möglichst reinem, manganfreiem Kaliumferrat werden 80—90 g abgepreſstes manganfreies $Fe_2(OH)_6$ mit 80 g W. und 50 g reinen KOH angerührt, in die erkaltete Mischung nach u. nach 50 g Br eingetragen u. dann hierin unter guter Kühlung KOH bis zur Sättigung gel.; man setzt darauf weitere 20 g KOH hinzu und erwärmt vorsichtig bis 60°. Die Umsetzung ist fast quantitativ, und muſs eine Probe der schwarzen M. sich in W. klar lösen. Das ausgeschiedene eisens. K wird auf porösen Porzellanplatten getrocknet, mit 96%igem A. u. dann mit Ä. gewaschen, alsdann in wenig W. gel. und diese Lsg. in viel 85% A. gegossen, wobei das Kaliumferrat fast rein ausfällt. Es bildet ein schwarzrotes Pulver, welches durch wenig W. rasch unter O-Entw., sowie durch SS. zers. wird; es ist in A., Ä., Chlf. unl. und geht beim Erhitzen auf 250° in Kaliumferrit über. — *Eisens. Ba* entsteht beim Fällen einer Kaliumferratlsg. mit $BaCl_2$ oder durch Erhitzen von frischem $Fe_2(OH)_6$ mit $Ba(OH)_2$-W. u. Ba-, K-, Na-Hypochloritlsg. bis nahe zum Sieden. Es ist ein dunkelkarmoisinrotes, in W. unl. Pulver. Bariumferrat setzt sich beim Erwärmen mit konz. Alkalicarbonat- oder Alkalihydroxydlsg. um, und können so K-, Na-, *Rb-*, *Cs-Ferrat* in Lsg. erhalten werden, welche, Na-Ferrat ausgenommen, durch viel absoluten A. als dunkelrote Pulver gefällt werden. (Arch. der Pharm. **233**. 521—27. 25/9. [1/8]. Gieſsen. Univ.-Lab. v. Prof. NAUMANN.) v. SODEN.

Alfred S. Miller, *Eine Untersuchung des chemischen Verhaltens von Ammoniak gegen Eisenchlorid und Eisenchlorür.* Leitet man trockenes Ammoniak bei gewöhn-

licher Temperatur über sublimiertes Eisenchlorid, so absorbiert ein Molekül $FeCl_3$ sechs Moleküle Ammoniak. Leitet man bei gewöhnlicher Temperatur einen Strom trockener Luft über die Verb., so hinterbleibt eine Verb. $FeCl_3.5NH_3$, u. aus dieser entsteht bei 100° die Verb. $FeCl_3.4NH_3$, bei 200° die Verb. $FeCl_3.NH_3$, und bei 280° tritt Zers. ein. Die Verb. $FeCl_3.6NH_3$ löst sich nicht in W., sondern bleibt scheinbar unverändert am Boden liegen; sie geht dabei in Eisenhydroxyd über. Die Verb. ist nicht hygroskopisch. Eine Reduktion des Eisenchlorids zu Chlorür findet bei der Einw. des Ammoniaks nicht statt. — Eisenchlorür absorbiert NH_3 leichter, als das Chlorid. Es bildet sich die leicht oxydable Verb. $FeCl_2.6NH_3$, welche im Vakuum ein und im Wasserstoffstrome bei 100° vier Moleküle Ammoniak verliert. (Inauguraldiss. Heidelberg Univ. Ohio. 1894; Amer. Chem. J. **17**. 570—78.) BODLÄNDER.

A. Ledebur, *Die Vorgänge beim Härten des Stahles.* Der Vf. bespricht einen von **Howe** in der letzten Versammlung des „Iron and Steel Institute" gehaltenen Vortrag über das Thema (Ironmonger, Extra Edition 24/8). Das Härten beim schnellen Abkühlen des Stahles wird auf eine durch die schnelle Abkühlung auch bei Temperaturen unter 660—720° beständig erhaltene Modifikation entweder des Kohlenstoffs oder des Eisens zurückgeführt. Bei höherer Temperatur ist eine Modifikation des Kohlenstoffs oder des Eisens beständig, welche bei langsamem Durchgang durch die Umwandlungstemperatur bei der Abkühlung wieder in die gewöhnliche weiche Modifikation des Eisens oder nicht härtenden Kohlenstoffs übergeht, während bei schneller Abkühlung diese Modifikationen des Eisens oder Kohlenstoffs erhalten bleiben. Zur Entscheidung der Frage, ob in dem gehärteten Stahl eine andere Modifikation des Kohlenstoffs angenommen werden soll, als im nicht gehärteten, oder eine andere Modifikation des Eisens, wurde das Verhalten des in der Kälte durch mechanische Bearbeitung in ähnlicher Weise wie durch das Härten veränderten Stahls zum Vergleich herangezogen.

Der Umstand, daſs durch mechanische Bearbeitung in der Kälte die Festigkeit und die Elastizitätsgrenze des Eisens gesteigert, die Dehnbarkeit vollständig beseitigt werden kann, macht eine Umwandlung des Eisens aus der gewöhnlichen α-Modifikation in eine neue, die δ-Modifikation, wahrscheinlich. Allerdings werden der Elastizitätsmodul, die elektrische Leitfähigkeit u. die Dichte sehr unbedeutend durch die Bearbeitung verändert, aber das könne nicht gegen eine Allotropie sprechen, „da auch bei Körpern, deren Allotropie deutlich nachgewiesen ist, doch häufig der Unterschied in der abweichenden Krystallform sich ausspricht, während das chemische und physikalische Verhalten ziemlich das gleiche ist." (Die von HOWE angeführten Beispiele von Aragonit und Calcit, Pyrit und Markasit sind recht unglücklich gewählt, da die in allen Fällen der Allotropie oder Isomorphie vorhandenen Unterschiede in Krystallform und Eigenschaften bei den genannten Mineralien besonders deutlich hervortreten. Ref.) Die gröſseren Wärmetönungen beim Auflösen des kalt bearbeiteten oder gehärteten Eisens in Kupferchloridlsgg. gegen die beim Auflösen des geglühten Eisens beobachteten sind unsicher, weil im letzteren Falle vielleicht Entkohlung stattfand. Für die Allotropie der Eisensorten spricht, daſs ausgeglühtes Eisen und Stahl einen Knick in der Schaulinie der bei der Festigkeitsprüfung eintretenden Formveränderungen zeigt, der bei kalt bearbeitetem und gehärtetem Eisen fehlt. Es scheint, daſs bei bestimmter Belastung eine Umwandlung der α- in die δ-Modifikation beginnt. Auch nimmt die Festigkeit des kalt bearbeiteten oder gestreckten Stabes noch nach der Bearbeitung oder Beanspruchung zu, gleich als wenn die Ggw. von etwas δ-Eisen die Umwandlung des α-Eisens auch ohne mechanische Einw. herbeiführt. Auch andere Metalle, wie Aluminium, Kupfer, Wismut, Gold u. Zink erfahren durch kalte Bearbeitung eine Zunahme der Festigkeit; es fehlt aber bei ihnen der Knick in der Schaulinie, und das hat OSMOND und WERTH, sowie

CHARPY veranlaſst, nur beim Eisen die Bildung einer neuen Modifikation anzunehmen. Diesen Schluſs hält HOWE für falsch; er glaubt, daſs in allen diesen Fällen Allotropie der Metalle eintritt. Daſs beim Härten des Eisens eine allotrope Modifikation desselben, das β-Eisen, auftritt, schlieſst HOWE namentlich daraus, daſs auch das kohlenstoffärmste Eisen seine Eigenschaften recht erheblich ändert, wenn es rasch abgekühlt wird.

Ob die durch Bearbeitung entstandene δ-Modifikation mit der beim Abschrecken erhaltenen β-Modifikation des Eisens identisch ist, läſst HOWE unentschieden. Gegen die Identität spricht, daſs die Elastizität des gehärteten Eisens beim Erwärmen ab-, die des bearbeiteten zunimmt. Jene Modifikation ist unterhalb 650° unbeständig, diese ist zwischen 150 und 350° beständig. Aus Verss., in welchen Stahl von zum Teil sehr niedrigem Kohlenstoffgehalt bei verschiedenen zwischen 620 u. 880° liegenden Temperaturen abgeschreckt wurde, ergiebt sich, daſs hierbei die Festigkeit steigt, je höher die Temperatur des Eisens in dem Moment ist, ehe es abgeschreckt wird, während der kolorimetrisch festgestellte Kohlenstoffgehalt sich nicht ändert. Es läſst dies darauf schlieſsen, daſs die Kohlenstoffform durch die Temperatur unmittelbar vor der Abschreckung nicht beeinfluſst wird, und daſs die Zunahme der Festigkeit nur von dem Erhaltenbleiben einer gröſseren Menge δ-Eisen in dem vor der Abschreckung heiſseren Metall herrührt. HOWE glaubt, daſs nur noch die Wahl bleibt zwischen der Annahme, daſs die Härte nur durch verschiedene Modifikationen des Eisens herbeigeführt wird, und der Annahme, daſs in dem gehärteten Stahl eine Verb. von β-Eisen mit Härtungskohle vorliegt.

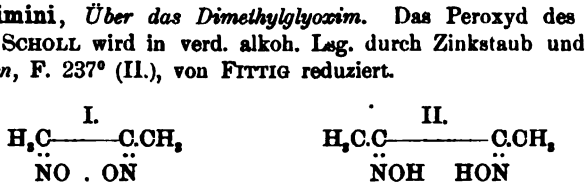
Der Vf. schlieſst an diese Besprechung der Arbeit von HOWE die Mitteilung eigener Verss., aus denen hervorgeht, daſs wahrscheinlich auch die mechanische Bearbeitung unter gewissen Bedingungen die Umwandlung der Kohlenstoffformen zu veranlassen oder zu begünstigen vermag. Schmiedet man einen Stab aus hartem Werkzeugstahl, bis er unter Rotglut erkaltet, und bringt ihn dann durch einige kräftige Hammerschläge zum deutlichen Rotglühen, so wandelt sich ein reichlicher Teil des Kohlenstoffs in Temperkohle um. Der Stahl ist weicher geworden und nimmt keine Härtung beim Abschrecken an, obwohl sich das Gefüge dabei ebenso ändert, als sei wirkliche Härtung erfolgt. Es ist nicht wahrscheinlich, daſs die vorübergehende, durch das Hämmern hervorgerufene Temperaturerhöhung die Umwandlung des Kohlenstoffs bewirkt; vielmehr ist anzunehmen, daſs die mechanische Bearbeitung direkt diesen Erfolg gehabt hat. (Stahl u. Eisen **15**. 943—49. 15/10.) BODL.

Organische Chemie.

Arthur Michael und **John E. Bucher**, *Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Säuren der Acetylenreihe.* Durch Erhitzen (100°, Rohr) von Acetylencarbonsäure und Essigsäureanhydrid entsteht durch Wasserentziehung und Addition *Acetoxymaleïnsäureanhydrid:* $\begin{matrix} CH_3.CO.O.C—CO \\ \| \quad\quad > O \\ HC—CO \end{matrix}$, (F. 89—91°), welches durch A. in Essig- und Oxalessigester, durch k. W. in Essig- und Oxalessigsäure übergeht. Die Oxalessigsäure wurde ferner gewonnen: 1. Aus dem Einwirkungsprod. von Natriumäthylat auf sym. Dibrombernsteinsäureäthylester (F. 58°) durch Verseifen mit alkoh. Natron und Erhitzen (100°) oder längeres Stehenlassen der resultierenden *Diäthoxybernsteinsäure* $HO.CO—CH_2—C(OC_2H_5)_2—CO_2H$. Obiges Prod. besteht aus ca. 80 % unsym. Diäthoxybernsteins. und 20 % Äthoxymaleïn- oder Fumars. 2. Aus dem Äthoxyfumarsäureäther von NEF mittels alkoh. Natron, ebenfalls nicht direkt, wie Ref. meinte, sondern zunächst unter Addition zu Diäthoxybernsteinsäure.

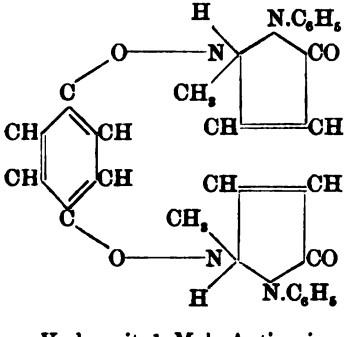
Bei Einw. von Essigsäureanhydrid auf Phenylpropiols. findet neben Anhydridbildung Kohlenstoffpolymerisation statt. Es resultiert eine Verb. (F. 253°) von der Zus. des Phenylpropiolanhydrids, dessen S. jedoch nur in ihren Salzen beständig ist; sie ist daher sehr wahrscheinlich das Anhydrid einer zweibasischen S. Durch Reduktion in alk. Lsg. bildet sich eine S. von der Zus. der Truxillss., die aber von den von LIEBERMANN beschriebenen verschieden ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2511 bis 2512. 28/10. [11/10.] TUFT's College, Mass. U. S. A.) WACHTER.

Enrico Rimini, *Über das Dimethylglyoxim.* Das Peroxyd des Dimethylglyoxims (I.) von SCHOLL wird in verd. alkoh. Lsg. durch Zinkstaub und Eg. zu dem *Dimethylglyoxim*, F. 237° (II.), von FITTIG reduziert.



Vf. hält diese Rk. für eine Stütze der HANTZ'schen Hypothese, ebenso wie die von L. WOLF neuerdings entdeckte Rk., bei welcher Dimethylglyoxim II. unter Verlust von H_2O in Dimethylazoxazol (Dimethylfurazan) übergeht. (Gaz. chim. ital. **25**. II. 266—68. 9/10. [12/7.] Bologna.) FROMM.

G. Patein und **E. Dufau**, *Verbindungen des Antipyrins mit den Diphenolen. Einfluſs der gegenseitigen Stellungen der Hydroxyle.* Die Analyse der dargestellten Verbb. wurde teils durch Bestimmung des N nach DUMAS, teils mittels Bestimmung des Antipyrins durch Lösen der Verb. in Alkali, Erschöpfen mit Chlf. und Wägen des Verdampfungsrückstandes der Chloroformlsg. bewirkt. — *Brenzkatechin-di-antipyrin.* Durch Mischen der wss. Lsg. der beiden Prodd. entstand eine Verb. von 1 Mol. Brenzkatechin mit 2 Mol. Antipyrin in Form farbloser Nadeln, F. 78—79°, wl. in k. W., ll. in A. und Chlf., bildet mit Fe_2Cl_6 eine grünschwarze Lsg., mit sehr verd. Eisenchloridlösung smaragdgrüne Färbung. Von den Methyläthern des Brenzkatechins bildet das Guajakol nur mit 1 Mol. Antipyrin eine Verb., während das Veratrol (Dimethylbrenzkatechin) sich nicht mehr verbindet. — *Resorcinmonoantipyrin*, farblose Nadeln, F. 103—104°, l. in 50 Tln. k. W., ll. in sd. W., A. und Chlf., giebt mit Eisenchlorid blutrote Färbung. Eine Verb. mit 2 Mol. Antipyrin konnte nicht dargestellt werden. — *Hydrochinondiantipyrin*, farblose Nadeln, F. 127—128°, l. in 50 Tln. k. W., ll. in sd. W., wl. in Ä., giebt mit Eisenchlorid eine dunkelrote, schnell hellrot werdende Färbung. — Die Verbb. sind nicht einfache Molekularverbb., wahrscheinlich hat das Hydrochinondiantipyrin nebenstehende Formel. Die o- und p-Diphenole verbinden sich also mit 2 Mol., die m-Verb. mit 1 Mol. Antipyrin. Die Bindung geht mittels der OH-Gruppen vor sich, die diese Fähigkeit verlieren, wenn der Wasserstoff der OH-Gruppe durch ein Metall oder Radikal ersetzt ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 532—34. [14/10.*].)



HESSE.

Richard Bader, *Über die Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Xylose und Arabinose.* Vf. hatte in einer früheren Mitteilung (**95**. I. 373) die Vermutung ausgesprochen, daſs die hygroskopische weiſse Masse, welche bei der Einw. von rauchender Salpeters. auf Xylose entsteht, *Xylotrioxyglutarsäureanhydrid* sei. Die Ana-

lyse dieses Körpers lieferte wegen der starken Wasseranziehung keine brauchbaren Zahlen; die aus dem Anhydrid dargestellte freie S. war stets mit Oxals. verunreinigt; dagegen ergab die Analyse des Ba-Salzes auf die Trioxyglutarsäure stimmende Zahlen. Die Oxydation der Arabinose mit rauchender Salpetersäure ergiebt einen dem Xylosederivat ganz ähnlichen Körper, welcher bei der Analyse auf *Arabinotrioxyglutarsäureanhydrid* stimmende Zahlen ergab. (Chem. Ztg. **19**. 1851. 12/10. Hann. Münden. Kgl. Forstakademie.) MEYER.

Ch. Astre, *Einwirkung von Kali und Kaliumäthylat auf Benzochinon* (vergl. Seite 567). — 1. *Einwirkung von Kaliumäthylat auf Benzochinon.* Bei Zusatz von Kaliumäthylat zu einer sehr verd. Lsg. von Chinon in Ä. in einer Wasserstoffatmosphäre entsteht ein grüner Nd., welcher nach dem Waschen in wasserfreiem Ä. über H_2SO_4 im Vakuum getrocknet in Form einer amorphen, in trockener Luft beständigen, in feuchter leicht zersetzlichen M. erhalten wird. Die Analyse ergab, daſs eine Verb. von 1 Mol. Kaliumbenzochinon mit 1 Mol. A. vorlag. Die Dikaliumverb. $C_6H_2K_2O_2$ ist sehr leicht zersetzlich, und konnte nur das Oxydationsprod. desselben erhalten werden (die Dikaliumverb. des Chinonperoxyds), über welche später berichtet werden soll. — 2. *Einwirkung von alkoholischem Kali auf Benzochinon.* Bei Anwendung einer konz. alkoh. Lsg. von Kali findet sehr lebhafte Rk., Verkohlung des Benzochinons statt, mit sehr verd. Lsg. entsteht eine blaugrüne Lsg., aus welcher mittels wasserfreien Ä. ein Gemisch eines blauen u. eines gelbbraunen Körpers ausgeschieden werden kann. Bei Zusatz einer konz. Kalilsg. zu einer sehr verd. Lsg. von Chinon in Ä. in Wasserstoffatmosphäre bildet sich ein krystallinischer, blauer Nd., $C_6H_2KO_2$. H_2O, welcher an der Luft leicht sich verändert. Die Verss., das Dikaliumderivat darzustellen, waren wegen der Veränderlichkeit der entstehenden Prodd. ohne Erfolg. Es konnte dagegen eine Verb. von 2 Mol. A. mit 1 Mol. Dikaliumchinon durch Zusatz von einer groſsen Menge Ä. zu einer Lsg., welche durch Einw. von überschüssigem alkoh. Kali eine Lsg. von Benzochinon in absol. A. erhalten worden war, isoliert werden. Über diese Verb. soll später berichtet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 530—32. [14/10.*].) HESSE.

Ch. Astre, *Kaliumderivate des Benzochinonperoxyds.* Durch Einwirkung von metallischem K u. Kaliumalkoholat wurden unbeständige Körper erhalten (vergl. S. 567 u. vorst. Ref.). Die Veränderlichkeit derselben erlaubte nur, die letzten Oxydationsprodd. derselben zu untersuchen. — *Dikaliumderivat des Benzochinonperoxyds*, $C_6K_2O_6$. Bei Zusatz von 3 Mol. KOH in alkoholischer Lösung zu 1 Mol. Benzochinon, gelöst in absol. A., erhitzt sich die Lsg. unter Braunfärbung, die auf 70—75° erhitzte Fl. wird mit einem trockenen Strom O behandelt (8—10 Stdn. lang). Dabei entsteht ein schwärzliches, krystallin., sehr hyproskopisches Prod., all. in W. unter Zers. Das abfiltrierte, auf Thontellern getrocknete Prod. hat die Zus. $C_6K_2O_6$. Auch bei Anwendung von mehr KOH entsteht dasselbe Prod., wodurch bewiesen ist, daſs m Benzochinon zwei Atome H durch Metalle ersetzbar sind. — *Monokaliumderivat des Benzochinonperoxyds*, C_6KHO_6, entsteht durch Zersetzung des Dikaliumderivates durch Lösen in Wasser uud Fällen mit Alkohol. Direkt wird es erhalten auf dieselbe Weise wie das Dikaliumderivat unter Anwendung von der Hälfte KOH. — *Einwirkung des Sauerstoffs auf eine Kalilösung von Hydrochinon.* Beim Einleiten von trockenem O in eine alkoh. Lsg. von 3 Mol. KOH u. 1 Mol. Hydrochinon entstand die oben beschriebene Verb. $C_6K_2O_6$. Die wss. Lösungen der Kaliumderivate des Benzochinonperoxyds geben beim Behandeln mit einer S. einen schwarzen Nd., über dessen Zus. später berichtet werden soll. — Aus den erhaltenen Resultaten erfolgt, daſs das Benzochinon nur 2 durch Metall ersetzbare H-Atome enthält, und daſs dasselbe ein Diketon ist. Vf. wird eine bessere Formel für das Benzochinon nächstens mitteilen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 559—61. [21/10.*].) HESSE.

Angelo Angeli und **Enrico Rimini**, *Einwirkung von salpetriger Säure auf Safrol* (vgl. **93.** I. 607; II. 647; **94.** II. 521). Durch Einw. von salpetriger S. auf Safrol, $(CH_2O_2)(C_6H_3).CH_2.CH:CH_2$, erhalten Vff. ein neues Prod., welches in den meisten Solvenzien unl. ist, und dem sie die Formel I. eines *α-Nitrosit des Safrols* zuschreiben. Dieses Nitrosit verbindet sich mit Piperidin und Phenylhydrazin zu den Nitroaminen $C_{10}H_{10}NO_4(C_5H_{10}N)$ und $C_{10}H_{10}NO_4(C_6H_5NH.NH)$ und wird durch sd. A. bei längerer Einw. umgewandelt in das in A. l. *β-Nitrosit des Safrols*, dem Vff. infolge seines zu schildernden Verhaltens die Formel II. zuschreiben. Das

I.
$(CH_2O_2)C_6H_3.CH_2.CH.CH_2$
$\dot{N}.O.\dot{N}$
$\dot{O}—\dot{O}$

II.
$(CH_2O_2)C_6H_3.CH_2.C\ .\ CH_2$
$NOH\ \ NO_2$

β-Nitrosit spaltet bei der Einw. von sd. verd. SS. Hydroxylamin ab u. geht in eine neue Verb., F. 86°, über, welche Vff. nach eingehender Prüfung für *Nitropiperylaceton* (III.) halten. Die Verb. III. ist nämlich unl. in Alkalicarbonaten, also kein Oxim, dagegen löslich in freien Alkalien, was für das Vorhandensein einer Gruppe $>CH.NO_2$ sprechen kann. Die Verb. III. geht durch Oxydation in Homopiperonylsäure, $(CH_2O_2)C_6H_3.CH_2.COOH$, über, was wieder für diese Konstitution spricht.

III.
$(CH_2O_2)C_6H_3.CH_2.CO.CH_2.NO_2$

IV.
$(CH_2O_2)C_6H_3.CH_2.CO.NHOH$

Am deutlichsten aber wird die Konstitution der Verb. III. erwiesen durch ihr Verhalten gegen Hydroxylamin. Mit Hydroxylamin liefert die Verb. III. nämlich in stark alk. Lsg. das β-Nitrosit zurück, in schwach alk. Lsg. bildet sich aber aus beiden Verbb. nach dem Schema:

$$(CH_2O_2)C_6H_3.CH_2.\overset{OH}{\underset{NOH}{C}}\ \vdots\ \overset{H}{CH_2}NO_2.$$

Homopiperonyloxamsäure (IV.), kleine Nadeln aus Aceton, F. 166°, welche durch verd. H_2SO_4 in Hydroxylamin und Homopiperonylsäure zerfällt. — Wird das Nitropiperylaceton mit Natriumnitrit behandelt, so setzt es durch seine sauren Eigenschaften salpetrige S. in Freiheit und reagiert mit derselben nach der Gleichung:

$$(CH_2O_2).C_6H_3.CH_2.CO.CH_2.NO_2 + NOOH = (CH_2O_2)C_6H_3.\underset{NOH}{C}.CO.CH_2.NO_2 + H_2O.$$

Die neugebildete Verb. zerfällt aber sofort nach dem Schema:

$$(CH_2O_2)C_6H_3.\underset{N}{C}\ \vdots\ \underset{OH}{.\,CO.CH_2.NO_2},$$

und man erhält *Piperonylsäurenitril*, F. 94°, $(CH_2O_2)C_6H_3.CN$. Mit Brom liefert das Nitropiperylaceton ein *Monobrompiperylnitroaceton*, F. 115°, welches durch Oxydation in *Monobrompiperonylsäure*, F. 190—191°, übergeht. Da eine weitergehende Oxydation nicht zur Konstitutionsbestimmung dienen konnte, da sie unklare Resultate lieferte, bedienen sich Vff. des Kunstgriffes, das Bromderivat mit Natriumnitrit zu behandeln; so erhalten sie *Brompiperonylsäurenitril*, F. 106°, $(CH_2O_2)C_6H_2Br.CN$. Hieraus folgt, dafs den oben erwähnten Bromderivaten die Formeln V. und VI. zukommen müssen.

V.
$(CH_2O_2)C_6H_2Br.CH_2.CO.CH_2.NO_2$

VI.
$(CH_2O_2).C_6H_2Br.CH_2.COOH$

Durch HNO_3 in Eg.-Lsg. wird das Nitropiperylaceton nitriert. Die neue Verb., F. 170°, welche hierbei entsteht, ist wahrscheinlich *Nitropiperylnitroaceton*, $(CH_2O_2).C_6H_2(NO_2).CH_2.CO.CH_2NO_2$; sie l. sich in Alkalien mit blauer Farbe, welche beim Verd. verschwindet. Wird die blaue Lsg. destilliert, so geht eine gelbe Verb., F. 83°, mit den Dämpfen über, welche wohl *Nitropiperylmethan*, $(CH_2O_2)C_6H_2(NO_2).CH_3$, ist. — Durch Zinnchlorür wird das Nitropiperylaceton zu *Piperylaminoaceton*, $(CH_2O_2)C_6H_2.CH_2.CO.CH_2.NH_2$, reduziert, dessen Chlorhydrat bei 198°, dessen Pikrat bei 160° sich zers. Versucht man, die Base durch NH_3 in Freiheit zu setzen, so kondensiert sie sich unter Abgabe von $2H_2O$ zu *p-Dihomopiperylpyrazin* (VII.),

VII.

$$(CH_2O_2).C_6H_2.CH_2.\overset{\cdot\cdot}{C}.CH : N$$
$$\cdot\ \overset{\cdot\cdot}{N}.CH : \dot{C}.CH_2.C_6H_2(CH_2O_2)$$

F. 155—156°. Wird das Piperylaminoaceton endlich der Einwirkung salpetriger Säure ausgesetzt, so liefert es ein beständiges Diazoprodukt, das *Diazopiperylaceton* $(CH_2O_2)C_6H_2.CH_2.CO.CH<\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{N}}{}^{N}$, F. 129°, welches sich analog dem Esodiazoacetophenon leicht zers. unter Bildung von Homopiperonylsäure. (Gaz. chim. ital. **25**. II. 188 bis 213. 9/10. [27/6.] Bologna.) FROMM.

Hg. Frey, *Neue Bildungsweisen und Darstellungsmethoden von Triphenylcarbinol.* Im Anschluſs an die Einwirkung von Nickelhalogenverbb. auf Oxaldiäthylester bei Gegenwart von Natrium (s. u. S. 992) wurde versucht die Gruppe CO in gleicher Weise an organische Radikale anzulagern, z. B. aus Oxalsäurediäthylester, Brombenzol und Natrium Benzophenon darzustellen:

$$C_2O_4(C_2H_5)_2 + 2C_6H_5Br + 2Na = CO(C_6H_5)_2 + CO_2(C_2H_5)_2 + 2NaBr.$$

Die Einw. geht schon bei gewönlicher Temperatur vor sich, liefert aber nicht das erwartete Keton, sondern *Triphenylcarbinol*; während des Reaktionsverlaufes entwickelt sich langsam ein Gemisch von Kohlenoxyd u. Wasserstoff. Daneben bilden sich gröſsere Mengen von Benzoes., deren Entstehung sich nicht mit Sicherheit erklären läſst. Zur Darst. des Triphenylcarbinols werden 14½ Teile Diäthyloxalester und 47 Teile Monobrombenzol in 150 Teile wasserfreiem Ä. gelöst. Man fügt 18½ Teile Natrium hinzu und läſst unter anfänglicher Kühlung mit W. ca. 14 Tage stehen. Die ätherische Lösung wird von dem gebildeten Nd. abgegossen und mit Wasser versetzt; es bilden sich zwei Schichten; aus der oberen wird der Ä. abdestilliert; der Rückstand wird mit Petroläther gewaschen und mit A. unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Das Prod. ist reines Triphenylcarbinol. Die untere wss. Schicht enthält die Benzoësäure, welche in ebenso grofser Menge entsteht, wie das Carbinol. — Wendet man weit geringere Mengen Natrium an, als angegeben, so bildet sich Benzaldehyd als Zwischenprod. Der Gesamtvorgang kann durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:

I. $C_2O_4(C_2H_5)_2 + 2C_6H_5Br + 2Na = CO_2(C_2H_5)_2 + CO(C_6H_5)_2 + 2NaBr$
II. $CO(C_6H_5)_2 + C_6H_5Br + Na + H = COH(C_6H_5)_2 + NaBr$ und
III. $C_2O_4(C_2H_5)_2 + C_6H_5Br + Na + H = C_6H_5COH + CO_2(C_2H_5)_2 + NaBr$
IV. $C_6H_5COH + 2C_6H_5Br + 2Na = COH(C_6H_5)_3 + 2NaBr.$

Dieser Verlauf wies darauf hin, daſs man sowohl aus Benzaldehyd, wie aus Benzophenon durch Einw. von Brombenzol und Natrium direkt zum Triphenylcarbinol gelangen müsse, was thatsächlich der Fall ist. Besonders bei Anwendung von Benzophenon erhält man sehr gute Ausbeuten von Carbinol.

Diese Rk. läfst sich auch auf die Fettreihe übertragen; bei der Einw. von Natrium auf Aceton und Methyljodid in wss. Äther entsteht Trimethylcarbinol in geringen Mengen, in der Hauptsache allerdings Isopropylalkohol.

Nach diesen Beobachtungen könnte man annehmen, dafs sich p-Rosanilin bilden würde, wenn man die Zerlegung des Oxalesters mit Natrium in Ggw. von p-Bromanilin vor sich gehen liefse, es traten hierbei jedoch andere Körper auf, die noch näher untersucht werden sollen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2514—21. 28/10. [12/10.] Leipzig.) MEYER.

C. Engler und **K. Dorant**, *Eine Indigobildung unter der Wirkung des Sonnenlichtes.* Das *Benzyliden-o-nitroacetophenon*, (I.), $C_{15}H_{11}NO_3$ (F. 124°, farblose, seidenglänzende Nadeln aus A., Ä.), erhalten durch Kondensation von o-Nitroacetophenon und Benzaldehyd in alkoh. Lsg. mittels verd. wss. Natronlauge, färbt sich im direkten Sonnenlichte ziemlich rasch blau, indem es unter Abspaltung von Benzoësäure (und Bittermandelöl) in Indigo (II.) übergeht.

I. II.

$$2C_6H_4{<}\begin{matrix}NO_2\\CO\end{matrix}{>}CH:CH.C_6H_5 = C_6H_4{<}\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}{>}C:C{<}\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}{>}C_6H_4 + 2C_6H_5.COOH.$$

Es liegt hier ein innermolekularer Oxydationsprozefs vor, indem der Benzylidenrest auf Kosten des Sauerstoffs der Nitrogruppe hauptsächlich zu Benzoësäure oxydiert wird, wobei das bewegliche Wasserstoffatom der Indogengruppe vom Kohlenstoff an den Stickstoff tritt. Dafs bei dieser Indigobildung der Sauerstoff der Luft keine Rolle spielt, wurde von den Vff. durch besondere Versuche festgestellt.

Aus dem Umstand, dafs bei der Kondensation von o-Nitroacetophenon und Benzaldehyd selbst unter Anwendung ganz verd. Natronlauge kein Aldolprod. auftritt, schliefsen Vff., dafs die von BAEYER und DREWSEN beobachtete Regel, nach welcher die Nitrogruppe die Konservierung der anfänglich entstehenden Aldolkörper bei Kondensationen von Aldehyden und Ketonen bedingt, nur dann zutrifft, wenn die Aldehyde nitriert sind. Im letzteren Falle entstehen Prodd., in welchen Aldolgruppe und Nitrogruppe an denselben Benzolrest gebunden sind, und die Nitrogruppe ihre konservierende Wirkung daher auf die Aldolgruppe noch ausüben kann. Das Brom scheint eine gleich konservierende Wirkung wie die Nitrogruppe nicht zu haben.

Derivate des *Benzyliden-o-nitroacetophenons:* 1. *Hydrazon* (F. 146—147°). 2. *Benzyliden-o-amido-acetophenon*, $C_6H_4(NH_2)CO.CH:CH.C_6H_5$ (F. 147°, gelbe, prismatische Kryställchen), mittels $SnCl_2$ und HCl, giebt mit SS. tiefrot gefärbte Salze, mit Essigsäureanhydrid eine *Acetylverb.* (F. 165°), mit Phenylhydrazin ein *Hydrazon* (F. 154°). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2497—2501. 28/10. [10/10.] Karlsruhe. Chem. Lab. d. Techn. Hochsch.) WACHTER.

Ossian Aschan, *Struktur- und stereochemische Studien in der Camphergruppe.* Einleitend bemerkt Vf. zu dieser eingehenden, den Umfang eines grofsen Buches besitzenden Arbeit, dafs, da keine der bisher aufgestellten Strukturformeln des Camphers den Thatsachen Rechnung trage, er auf einem neuen Wege, nämlich mittels stereochemischer Erwägungen, Beiträge zur Lösung dieser wichtigen Frage zu liefern, versucht habe. Eine neue Formel aufzustellen, wurde nicht versucht, nach Ansicht des Vfs. ist im Molekül des Camphers und seiner Derivate ein unerklärliches Moment vorhanden. — Die Arbeit zerfällt in zwei Teile, in einen kritisch-theoretischen u. einen experimentellen Teil. — Zur Wahrung der Priorität sind kleinere Veröffentlichungen schon früher (vgl. **93**. II. 370; **94**. II. 376. 690) erfolgt.

A. *Theoretischer Teil.* I. Allgemeines über die Struktur der wichtigsten Campherverbindungen. Die älteste Arbeit über den Campher, eine der am längsten bekannten organischen Verbb., ist von KOSEGARTEN (1785). „Dissertatio

de Camphora et partibus quae eam constituunt". Beim Vers., dem Campher [illegible] Phlogiston durch Behandlung mit HNO_3 zu entziehen, entdeckte dieser die [illegible] von MALAGUTTI, LIEBIG und LAURENT näher untersuchte Camphers. Seit [illegible] Zeit ist der Campher und seine Derivate der Gegenstand zahlloser Unters. gewo[illegible] welche zur Aufstellung einer beispiellos grofsen Zahl von Formeln für den Camp[illegible] und sein wichtigstes Derivat, die Camphers., geführt haben. — *Historik und E[illegible] lüsterung der Strukturformeln für Campher und Campersäure.* Vf. zählt in [illegible] schichtlicher Reihenfolge nicht weniger, als 25 Formeln auf, welche, angefangen [illegible] V. MEYER (1870) bis auf TIEMANN (95. I. 1170), für den Campher aufgestellt wor[illegible] sind. — *Kritik der Formeln.* Durch die Arbeiten der letzten Zeit ist viel Licht [illegible] die Konst. des Camphers gebracht worden. Aus den Arbeiten können wohl folgen[illegible] feststehende Schlüsse gezogen werden: 1. Der Campher ist ein Keton, $C_8H_{14}<\overset{CH_2}{\underset{CO}{|}}$ welches in einzelnen Fällen in der tautomeren Form $C_8H_{14}<\overset{CH}{\underset{COH}{\|}}$ auftreten kan[illegible] 2. Die Camphers. ist eine Dicarbons., $C_8H_{14}<\overset{COOH}{\underset{COOH}{}}$. 3. Campher u. Camphers. sin[illegible] gesättigte Polymethylenverbb. 4. Campher u. Camphers. enthalten nebenst. Grup[illegible] worin die C-Atome 1, 2 und 3 teilweise oder vo[illegible] ständig mit H besetzt sind. Bei Anwendung die[illegible] Sätze scheiden die meisten der aufgestellten Campher[illegible] formeln aus; es entsprechen diesen Sätzen nur [illegible] Formeln von V. MEYER, KANOWNIKOFF, BREDT [illegible] I. 324), ARMSTRONG, BOUVEAULT (94. I. 629), TI[illegible] MANN (95. I. 1170) und die Camphersäureformel von COLLIE (92. I. 778). Vf. b[illegible] spricht diese sechs übrig bleibenden Formeln, von diesen diejenige von BREDT b[illegible] sonders eingehend, und kommt zu dem Schlusse, dafs auch in diesen Formeln [illegible] Konstitution des Camphers ihren Ausdruck nicht findet.

(1) C
(2) C—C—C
(3) C—C—C

II. **Die Zahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome in der Campher[illegible] säure.** Nachdem sich keine der aufgestellten Formeln als richtig erwiesen hat, w[illegible] Vf. zum Einblick in die Konstitution zuerst die Frage erledigen, wie grofs die [illegible] zahl der asymmetrischen C-Atome in der Camphersäure ist. — *Vergleichende Unt[illegible] suchung über die isomeren Camphersäuren* (vergl. 94. II. 376). Es liegt [illegible] Möglichkeit vor, dafs die beiden Reihen von Campherss. durch die strukturell ver[illegible] schiedenen Formeln:

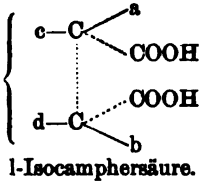
$C_8H_{14}<\overset{COOH}{\underset{COOH}{}}$ und $C_8H_{14}<\overset{OH\ \ OH}{\underset{CO}{C}}>O$

ihre Erklärung finden könnten. Vf. beweist, dafs aber die beiden Reihen struktu[illegible] identisch sein müssen, ihre Ungleichheit ist also auf eine verschiedene Konfigurati[illegible] zurückzuführen. — In dem folgenden Kapitel: „Zur Stereochemie ringförmiger Ge[illegible] bilde", bespricht Vf. eingehend die Frage, ob die stereochemischen Verhältnisse b[illegible] ringförmigen Gebilden die nämlichen sind, wie bei offenen Ketten, besonders ob di[illegible] Asymmetrie der ringbildenden C-Atome der gleichen Anzahl optischer Isomeren ent[illegible] spricht, wie diejenige bei aliphatischer Bindung. Vf. kommt zu dem Schlusse, dafs unter Voraussetzung einer planen Anordnung der Ringkohlenstoffatome „die Symmetrie bezw. Asymmetrie der beteiligten Ringsysteme einen entscheidenden Einfluss auf die Zahl der auftretenden optisch-isomeren Formen ausübt. Wie bei den Körpern ali[illegible] phatischer Natur kommen die Wirkungen der Symmetrie, resp. Asymmetrie des **ganzen Molekülkomplexes** zum Vorschein. Falls das Molekül symmetrisch ge[illegible] baut ist, verschwindet die sich auf diese Symmetrie beziehende Aktivität; besitzt

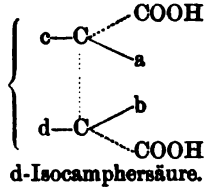
das Molekül keine Symmetrieebene, so tritt die vorauszusehende Anzahl optisch-isomerer Formen auf."

Zur Feststellung der Frage, wie viel asymmetrischer C-Atome die Camphersäure enthält, muſs erst die Lage der asymmetrischen C-Atome bestimmt werden, ob dieselben im Polymethylenring liegen oder nicht. Aus seinen Darlegungen, die sich im Auszug nicht wiedergeben lassen, schlieſst Vf., daſs „im Molekül der Camphers. die Bedingungen, welche ihre optische Aktivität hervorbringen, mit dem Kohlenstoff des ringförmigen Kernes verknüpft sind". — *Die Zahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome in der Camphersäure* (vgl. **94**. II. 376). Da nach den Unterss. des Vfs. nur vier aktive und zwei inaktive Campherss. existieren, da nach den vorhergehenden Darlegungen bei den Polymethylenverbb. bezüglich der Zahl der aktiven Modifikationen analoge Beziehungen wie bei den aliphatischen Verbb. ergeben, so folgt für die Camphers. der Satz: die Camphers. enthält bei Unsymmetrie des Mol. zwei asymmetrische C-Atome. Dieser Satz, welcher seine Richtigkeit behält, bis neue Modifikationen der Camphers. entdeckt werden, ist obigen Sätzen anzuschlieſsen. Diese Ansicht ist schon von BRÜHL (**92**. II. 291), FRIEDEL und VAN'T HOFF vermutungsweise ausgesprochen worden. Die Frkenntnis, daſs das Camphersäuremolekül, und wie Vf. ableitet, auch der Campher zwei asymmetrische C-Atome enthält, kann zur weiteren Bestätigung der Kritik der Campherformeln (siehe oben) dienen, da dadurch eine ganze Reihe der aufgestellten Formeln beseitigt werden.

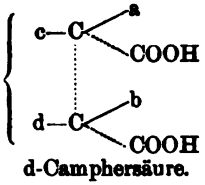
III. Zur Konfiguration einiger Campherverbindungen. — 1. Über die Camphersäuren. Verfasser bespricht die bis jetzt geäuſserten Ansichten der Forscher J. E. MARSH, FRIEDEL (**92**. I. 201), ODDO (**92**. I. 530 und folg.) und BOUVEAULT (**94**. I. 629) über die cis-trans-Isomerie bei den Camphersäuren. Aus verschiedenen Gründen, welche auf der Annahme einer falschen Anzahl der asymmetrischen C-Atome und auf einer unrichtigen Interpretation der Thatsachen beruhen, sind die Schlüsse derselben nicht richtig. Bei MARSH war der leitende Gedanke, daſs die SS. der Camphersäurereihe dem cis-Typus, die Isocampherss. dem cis-trans-Typus v. BAEYER's entprechen, richtig, da die SS. der Camphersäurereihe Anhydride schon bei Einw. von Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur geben, während die der Isoreihe dieses nicht thun. — Zur graphischen Darst. der verschiedenen Formen muſs man sich mit schematischen Formeln begnügen. Vf. stellt die verschiedenen Modifikationen in folgender Weise dar:



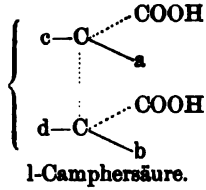
l-Isocamphersäure.



d-Isocamphersäure.



d-Camphersäure.



l-Camphersäure.

Die Ebene des Papiers fällt mit derjenigen des unbeweglichen Polymethylenringes zusammen, die nach oben gezeichneten Gruppen fallen hinter, die nach unten gezeichneten vor diese Ebene. — *Die Umlagerung der Camphersäuren ineinander.* Aus

den eingehenden Unterss. des Vfs. in der Richtung der Umlagerung der verschiedenen Modifikationen der Campherss. ineinander, welche durch Erhitzen mit einem Gemenge gleicher Teile Eg. u. konz. HCl (D. 1,2) auf 180° vorgenommen wurde (s. u.), folgt, daſs jede S. zu etwa 50% in diejenige Modifikation der geometrisch-isomeren Form mit entgegengesetztem Drehungsvermögen umgewandelt wird, so daſs also ein umkehrbarer Prozeſs vorliegt. Die Stabilität der SS. der cis- und cis-trans-Reihe ist bei der angegebenen Temperatur anscheinend also gleich groſs. Die Umlagerung schreitet kaum weiter, wenn die Hälfte der Säure umgewandelt ist. Auch bei anderen Umlagerungsmethoden treten ähnliche Verhältnisse ein. — *Über die Lage des Bromatoms im Bromcamphersäureanhydrid.* Das Bromatom befindet sich an einem der in der Camphers. vorbefindlichen asymmetrischen Kohlenstoffatome. Dasselbe gilt von der Bromisocamphers. und den Chlorcamphersäureanhydriden. In der Camphansäure ist der Laktonring mit einem asymmetrischen C-Atom gebunden. Campher u. Camphers. enthalten ein H-Atom an einem der asymmetrischen C-Atome.

2. Über Campherverbb., die einen doppelten Ring enthalten. Der Campher existiert nur in zwei aktiven Modifikationen, welche nach BECKMANN nicht ineinander u. auch nicht in anderen Modifikationen durch Destillieren, Erhitzen mit W. oder Eg. auf 230—250°, Kochen mit alkoh. NaOH oder Lösen in konz. H_2SO_4 umzuwandeln sind. — *Die Anhydride der Camphersäuren.* Das Anhydrid der d-Camphers. ist linksdrehend, seine Lsg. in Chlf. ist jedoch inaktiv. Umwandlung konnte nicht bewirkt werden. Analog verhält sich das Anhydrid der l-Camphersäure. Das Anhydrid der i-Camphers. hat ein ganz anderes krystallographisches Aussehen, als die aktiven Komponenten. — Die Unters. der Brom- und Chloranhydride, sowie der Camphonss. ergaben, daſs aus d- u. l-Camphers. je zwei aktive Anhydride, Brom- und Chloranhydride, und Camphanss. sich darstellen lassen, welche mit Ausnahme der entgegengesetzten Drehungsrichtung alle physikal. Konstanten gemeinsam haben. Umlagerung dieser aktiven Verbb. läſst sich weder ineinander, noch in anderen Modifikationen herbeiführen. Die beiden Kerne dieser Verbb. werden durch die beiden asymmetrischen C-Atome verbunden. — Vf. schlieſst den theoretischen Teil seiner Arbeit mit zwei Kapiteln, welche überschrieben sind: *„Zur Theorie doppelter, resp. dreifacher Ringsysteme“* und *„Allgemeines über molekulare Asymmetrie“*. Der Inhalt derselben läſst sich auszugsweise nicht gut wiedergeben und muſs daher auf das Original verwiesen werden.

B. Experimenteller Teil. I. Die Camphersäuren. *d-Camphersäure.* Nach der Reinigung der rohen S. durch Lösen in 20% NaOH, Ausschütteln mit Ä. und Umkrystallisieren der ausgefällten S. aus W. (F. 180—182°) wurde dieselbe durch Einw. von Acetylchlorid in das Anhydrid verwandelt, dieses aus sd. A. zweimal umkrystallisiert, dann durch ¾-stünd. Kochen mit einer wss. Lsg. von K_2CO_3 in Lsg. gebracht, die Lsg. mit Ä. ausgeschüttelt und die ausgefällte reine S. aus verd. A. oder W. in rhomboëdrischen Krystallen gewonnen. *Drehungsvermögen* in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt: $[\alpha]_j = +49{,}7°$ (absol. A.), $[\alpha]_j = +49{,}1°$ (99%ig. Eg.), $[\alpha]_j = +52{,}2°$ (Aceton), $+49{,}8°$ (Methylalkohol), $+53{,}6°$ (Essigäther). — *Umlagerung der d-Camphersäure* durch 4-, 8- und 24-stünd. Erhitzen von 1 Tl. S. mit 6 Tln. einer Mischung gleicher Teile Eg. und reiner konz. HCl, Abdunsten der flüchtigen Bestandteile u. Lsg. in Sodalsg. bewirkt. Das wieder ausgeschiedene Säuregemisch wurde in der Kälte mit Acetylchlorid behandelt, Mischung des entstandenen Anhydrids der d-Camphers. mit der l-Isos. zur Trockne verdunstet und durch Behandeln mit möglichst wenig 10%iger Sodalsg. getrennt. Anhydrid bleibt ungelöst. Umgewandelt waren je nach der Dauer des Erhitzens 42,7%, 44,1% und 48,1% der d-Camphers. in die isomere l-Isocamphers. Die nicht umgewandelte d-Camphers. hatte $[\alpha]_j = +49{,}9$—$50{,}0°$, F. 185—186°, die entstandene l-Isos. hatte $[\alpha]_j = -48{,}3°$ bis $-48{,}5°$, F. 171—172°. — Bei 100° wird viel weniger der S. umgewandelt Alkali

bewirkte keine Umlagerung, Wasser bei 280° nur zum geringen Teil, desgleichen Kochen mit Chinolin. — *Dianilid der d-Camphersäure* vgl. **95**. I. 920. — *l-Camphersäure*, aus Lavendelölborneol dargestellt, wie oben gereinigt, aus alkoholhaltigem W. umkrystallisiert, F. 187°. $[\alpha]_j = -49{,}5°$ (absol. A.). Bei der Umlagerung wie oben wurden 43,8% in d-Isocamphers. umgelagert, $[\alpha]_j = +48{,}6°$. — *Dianilid der l-Camphersäure*, feine Nadeln, F. 226°. — *i-Camphersäure*, Durch Vermischen der alkoh. Lagg. der aktiven SS., Umkrystallisieren aus alkoholhaltigem W., in spitzen Prismen, F. 202—203°, erhalten, durch Umlagerung zu 47,8% in i-Isocamphers. verwandelt, F. 190—191°. — Dianilid, F. 196—197°, wahrscheinlich keine racemische, sondern nur eine mechanische Mischung.

l-Isocamphersäure, wie oben beschrieben durch Umwandlung der d-Camphers. dargestellt, aus alkoholhaltigem W. umkrystallisiert, in einer labilen Form (Blättchen) erhalten, welche sich beim Berühren in eine stabile Form (Oktaëder) verwandeln, beide haben F. 171—172°, Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden. $[\alpha]_j = -47{,}1—52{,}9°$, in Acetylchlorid l., scheidet sich beim Verdunsten unverändert aus. — Na-Salz zwl. in W. — *Umlagerung der l-Isocamphersäure* fand beim Erhitzen mit Eg. und HCl zu ca. 50% in d-Camphers. statt. Beim trockenen Erhitzen der l-Isocamphers. entsteht Camphersäureanhydrid, Nadeln, F. 220—221°. Beim Erhitzen mit Chinolin findet teilweise Umlagerung statt. — *Dianilid der l-Isocamphersäure*, PCl_5, wirkt in zwei Phasen ein, erst bildet sich das Anhydrid, nach Verbrauch von 2 Mol. bildet sich langsam das Chlorid, angenehmer Geruch, in verd. Zustande, dem Vanillin ähnlich. Bei Zusatz von Anilin zu dem Chlorid entsteht das Dianilid, F. 201°, glatte Prismen. — *d-Isocamphersäure*, durch Umlagerung der l-Camphers. gewonnen, aus W. in perlmutterglänzenden Blättchen, welche sich in glänzende Oktaëder verwandeln, krystallisierend. — Dianilid, Prismen, F. 201°. — *i-Isocamphersäure*, durch Vermischen von Lagg. der aktiven SS. u. durch Umwandlung der i-Camphers. erhalten, F. 191°. — Dianilid, F. 184°.

Vf. berichtet eingehend über die früher mitgeteilten Verss. (**94**. II. 376), aus welchen sich ergab, daſs die Mesocampherss. von WREDEN und JUNGFLEISCH, die zweite inaktive Camphers. von CHAUTARD, die zweite inaktive Camphersäure von WREDEN, die inaktive Camphers. von JUNGFLEISCH, die inaktive Camphersäure von ARMSTRONG und TILDEN und die inaktive Camphers. von MARSH und STOCKDALE Gemische von zwei der vorher beschriebenen Campherss. oder mit einer derselben identisch sind.

II. Die Anhydride der Campherss. *Anhydrid der d-Camphersäure; l-Camphersäureanhydrid.* Dieses aus der d-Camphers. gewonnene Anhydrid ist linksdrehend, ist in W. etwas l., wird durch sd. W. langsam in die S. zurückverwandelt, ist nicht unbeträchtlich flüchtig mit Wasserdämpfen. Krystallsystem: rhomboëdrisch, a : b : c = 0,580 457 : 1 : 0,579 097. Chloroformlsg. inaktiv, Benzollsg. $[\alpha]_j = -3{,}68°$, durch Erhitzen auf 270° (Rohr) nicht verändert. — *Anhydrid der l-Camphersäure; d-Camphersäureanhydrid.* Krystallsystem wie oben, $[\alpha]_j = +3{,}93°$ (Bzl.), beim Erhitzen auf 260° (Rohr) nicht umgelagert. — *i-Camphersäureanhydrid*, Krystallsystem: monosymmetrisch, a : b : c = 0,542 956 : 1 : 1,207 605, gleicher F. wie die Komponenten 220—221°. — *Versuche zur Darstellung eines Anhydrids aus der l-Isocamphersäure* waren ohne positives Resultat. Beim Kochen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid entsteht neben wenig gewöhnlichem Camphersäureanhydrid nur ein zähes Harz, welches in Sodalsg. erst nach einiger Zeit l. ist. Lsg. enthält l-Isocamphers. — Die Trennung der SS. der Camphersäurereihe von denen der Isocamphersäurereihe mittels Acetylchlorid darf daher niemals unter Temperatursteigerung geschehen.

III. Die Bromanhydride der Campherss. *l-Bromcamphersäureanhydrid* (vgl. **93**. II. 370 und **95**. I. 383). $[\alpha]_j = -21{,}1°$ (Chlf.). Verss. zur Umlagerung

mittels Eg., Eg. + HCl, Eg. + HBr ergaben schmierige Prodd., mit Chinolin und durch trockenes Erhitzen wurde keine merkliche Veränderung erreicht. — *Reduktion des l-Bromcamphersäureanhydrids* (vgl. RUPE und MAUL, **93**. II. 75). Mit Eg. und Zinkstaub findet zum Teil eine Umlagerung in die cistrans-Form statt, 41,1% des Reaktionsprod. bestand aus l-Isocamphers. — *Die Spaltung des l-Bromcamphersäureandhydrids durch Sodalösung, durch Kaliumhydrat, sowie durch Wasser* (vgl. **94**. II. 690 und **95**. I. 384). Zur Charakterisierung der *Lauronolsäure* wurde Ca-Salz und Silbersalz und Amid dargestellt, letzteres sind glasglänzende Blättchen, F. 71—72°. Durch Einw. von Br auf die Lauronols. entsteht ein Bromlakton, $C_9H_{13}O_2Br$, F. 187°, intensiver, campherähnlicher Geruch, mit Wasserdämpfen flüchtig, unlöslich in W. — *d-Bromcamphersäureanhydrid*, in gleicher Weise aus l-Camphersäure gewonnen, die Krystalle sind von denen des l-Bromcamphersäursanhydrids nicht zu unterscheiden, F. 216°, Krystallsystem: rhombisch, scheinbar holoëdrisch, a : b : c = 0,8887 : 1 : 0,5775, $[\alpha]_j$ = + 21,6° (Chlf.). — *i-Bromcamphersäureanhydrid*, Krystalle von denen der Komponenten wenig, aber deutlich verschieden, rhombisch, a : b : c = 0,8725 : 1 : 0,5799, F. 216°. — *Anhang: Brom-l-isocamphersäure.* Die Bromierung der l-Isocamphers. verläuft nicht glatt. Sie gelang durch Erhitzen eines Gemisches von 12,5 g d-Camphers. und l-Isocamphers. mit 54 g PCl_5 auf dem Wasserbad, bis kein Camphersäureanhydrid sich mehr ausschied, Zusatz von 22 g Br und Erhitzen auf dem Wasserbad, bis sich HBr nicht mehr entwickelte. Die bromierte S. wurde aus Bzl. umkrystallisiert und in Prismen, F. 196°, welche $^1/_2$ Mol. Krystallbenzol enthielten, gewonnen. Die S. löst sich in Soda unter Entw. von CO_2, wobei sie teilweise in Lauronols. und Camphans. übergeht.

IV. Die Chlorcamphersäureanhydride. *l-Chlorcamphersäureanhydrid.* Diese Chloranhydride entstehen beim Einleiten von Cl in ein Gemisch von Säurechlorid und $POCl_3$, welches bei Einw. von PCl_5 auf die SS. erhalten wird. Das l-Chlorcamphersäureanhydrid, F. 234°, leichter l. als das Bromanhydrid, $[\alpha]_j$ = —16,3°, geht durch Reduktion mit Eisessig und Zinkstaub in l-Isocamphersäure, beim Kochen mit Sodalsg. in Lauronols. und Camphans. über, beim Erhitzen tritt keine Umlagerung ein. — *d-Chlorcamphersäureanhydrid*, F. 237°, derbe Rhomboëder. — *i-Chlorcamphersäureanhydrid*, gleicher F. wie die Komponenten, glänzende, glatte Nadeln, wahrscheinlich eine wahre, racemische Verb.

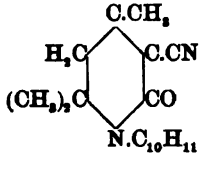
V. Die Camphanss. *l-Camphansäure.* Reine Camphans. wird durch Zers. des Bromcamphersäureanhydrids in Eisessiglsg. erhalten, F. 200—201°, im wasserhaltigen Zustand schon auf dem Wasserbad flüchtig, $[\alpha]_j$ = — 7,15°. — *Versuche zur Umlagerung der l-Camphansäure* geben weder in saurer, noch in alk. Lsg. positive Resultate. Camphans. zerfällt bei Dest. im Kohlensäurestrom in Lauronolsäure u. einen KW-stoff (**95**. I. 384). Die Lauronols. wurde durch Darst. des Bromlaktons (siehe oben) und des Amids charakterisiert. — *d-Camphansäure*, F. 200°, $[\alpha]_j$ = + 7°. — *i-Camphansäure*, F. 201—202°, andere Krystallform als die Komponenten. (Acta societatis scientiarum fennice **21**. Nr. 5. 1—227. [Sep. v. Vf. Helsingfors].) HESSE.

O. Hesse, *Bemerkungen über Phenylcumalin und Pseudodicotoïn.* Als Ergänzung zu der Mitteilung von CIAMICIAN u. SILBER (S. 405): „Über Phenylcumalin u. das sogenannte Dicotoïn", bemerkt Vf. zunächst hinsichtlich der Schmelzpunktsdifferenz des beiderseits dargestellten Phenylcumalins, daſs die absolute Reinheit seines Präparates durch die kryoskopische Bestimmnng und sonstige Prüfung festgestellt wurde. Die Substanz war aus einer schön krystallisierenden Verb., dem Dicotoïn, dargestellt worden, während für das Phenylcumalin von CIAMICIAN und SILBER keine Darstellungsweise angegeben ist. Ob letzteres Präparat frei von Cotoïn war, scheint nicht mittels Eisenchlorid geprüft zu sein. Eine Differenz im F. könnte auch durch die verschiedene Art der Schmelzpunktsbestimmung herbeigeführt sein, indem Vf. den

F. im ROTH'schen Apparate, CIAMICIAN und SILBER aber im Schwefelsäurebade bestimmten.

Hinsichtlich des vom Vf. aus Cotoïn und Oxyphenylcumalin gewonnenen Pseudodicotoïn gelang es Vf. nicht, diesen Körper aus den Cotoïnrückständen darzustellen, und stimmt daher in diesem Punkte mit CIAMICIAN und SILBER überein. Dafs TOD das Pseudodicotoïn aus der Cotorinde erhielt, ist wohl auf die Verschiedenheit der Qualität der angewandten Cotorinde zurückzuführen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2507—9. 28/10. [12/8.].) WACHTER.

A. Benedicenti, *Über die Einwirkung des Cyanessigesters auf alc-Tetrahydro-β-naphtylamin.* Beide Verbb. reagieren in der Kälte aufeinander unter Abspaltung von A. und unter Bildung von *Cyanacetyltetrahydro-β-naphtylamin*, $C_{10}H_{11}NH.CO.CH_2CN$, F. 175—176°, lange, farblose Nadeln aus sd. A., welches durch Permanganat unter Abspaltung von Blausäure zu *Tetrahydro-β-naphtyloxamsäure*, $C_{10}H_{11}NH.CO.COOH$, F. 163—164°, kleine Krystalle aus W., oxydiert wird. — Bringt man zu dem Amin erst Aceton und dann den Cyanessigester, so bildet sich wohl in erster Phase ein Acetonamin, das Endprod. ist aber *N-Tetrahydro-β-naphtyl-β-cyantrimethylpiperidon*:



F. 210—211°, lange gruppierte Nadeln aus sd. A. Eine Unters. der Oxydationsprod. dieser Verb. ergiebt zwei krystallisierte Prodd., die aber aus Materialmangel bisher nicht näher charakterisiert sind. Eine Unters. der physiologischen Wirkungen des substituierten Piperidons zeigt, dafs diese Verbb. sehr wenig resorbiert wird und gröfstenteils unzers. mit dem Kote wieder entleert wird. Aufser einer von ihr hervorgebrachten Temperaturerhöhung zeigt die Verb. nicht merkliche physiologische Wirkungen; die letzteren nähern sich denen des Tetrahydronaphtylamins, erinnern aber nicht an das sehr giftige Cyantrimethylpiperidon. (Annali Chim. Farm. **22**. 433—40. 15/10. Turin. Chem. Pharm. Univ.-Lab.) FROMM.

G. Gennari, *Über die Rotationsdispersion des Nikotins und seiner Salze.* Das Nikotin behält in Lgg. seinen Dispersionskoeffizienten, gleichviel, welches Lösungsmittel verwendet wird, und welches die Konz. der Lg. ist. Die Nikotinsalze haben ein geringeres Dispersionsvermögen als das freie oder gelöste Nikotin. Die anomalen Dispersionen in essigsaurer Lg. versucht Vf. durch die gleichzeitige Ggw. von Acetat und freier Base zu erklären. (Gaz. chim. ital. **25**. II. 252—57. 9/10. [5/7.] Padua. Istit. di Chim. gen. d. Univ.) FROMM.

Agrikulturchemie.

G. Basile, *Analysen der Regenwässer, welche zu Catania vom Juni 1888 bis zum September 1889 gefallen sind.* Vf. stellt in grofsen Tabellen die Analysen sämtlicher in den genannten Zeiten gefallenen Regen zusammen und berücksichtigt dabei Windrichtung, Wassermenge, Totalrückstand, organische Substanzen, mineralische Substanzen, CaO, MgO, NH_3, Chlor, SO_3, salpetrige S., HNO_3 und Kieselsäure. In weiteren Tabellen werden beleuchtet der Monats-, Jahreszeits- u. Jahresdurchschnitt der einzelnen Posten, die Maxima und Minima der einzelnen Monate und Jahreszeiten, die Abhängigkeit der einzelnen Werte von der Windrichtung, die Durchschnittsgehalte auf den einzelnen Liter Regenwasser in den einzelnen Monaten und Jahreszeiten und deren Maxima und Minima u. die Abhängigkeit der Durchschnittsgehalte von den Windrichtungen. Vf. schliefst mit Betrachtungen der Beziehungen

des Gehaltes der Regenwässer zur Agrikultur und zur Hygiene. (Staz. sperim. agric. ital. **28**. 545—74. 14/10.) FROMM.

Camille Faure, *Über ein neues, stickstoffhaltiges Düngemittel: das Calciumcyanat.* Vf. empfiehlt diese bis jetzt nur in Laboratorien in kleinen Mengen dargestellte Verb. als Ersatz des Natronsalpeters. Zur Darst. des Calciumcyanats soll ein Gemisch von Kalk und Kohle zuerst auf 1500° C. erhitzt und dann in Ggw. von reinem N im elektrischen Strom auf 2500° C. überhitzt werden. Die ganze Operation soll in einem grofsen Ofen vorgenommen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 463. [30/9.*].) HEBSE.

M. G. Paturel, *Zur Bestimmung des Wirkungswertes der Phosphate.* Vf. stellte Unterss. über den landwirtschaftlichen Wert zahlreicher Rohphosphate und phosphorsäurehaltiger Düngemittel des Handels an, indem er feststellte, wie viel Phosphors. durch Einw. verd. Citronens. in Lsg. gebracht wurde. Aus diesen Unterss. geht hervor, dafs es möglich ist, mittels der Citronens. den Grad der Assimilierbarkeit der verschiedenen Phosphate festzustellen, und zwar in folgender Weise:

Von dem Phosphat, welches fein gemahlen und durch das Sieb Nr. 100 gesiebt ist, wird 1 g in einen Kolben gebracht und mit 500 ccm verd. Citronensäure, welche genau 5 g krystallisierte Citronens. enthält, übergossen. Nach 24 Stunden, während welcher Zeit öfter umgeschüttelt wird, bestimmt man in dem Filtrat die Menge der gelösten Phosphors. — Beim Thomasmehl mufs man die 500 ccm verd. Citronens. ganz allmählich auf die fein gepulverte Substanz aufgiefsen, damit die ersten Mengen sich mit dem freien Kalk des Thomasmehles verbinden, und die übrige S. dann auf die phosphorsäurehaltige Substanz besser einwirken kann. (Ann. agronom. **1895**. 325; Chem.-Ztg. **19**. Rep. 293.) MEYER.

C. Antz, *Über den Gehalt des entleimten Knochenmehles an citratlöslicher Phosphorsäure.* Unterss. von entleimtem Knochenmehl mit 1% N und 28—29% P_2O_5 ergaben (nach WAGNER's Methode II für Thomasphosphate s. S. 661) 72,5—76,4% der Gesamtphosphors. als citratlösliche. Diese Thatsache widerspricht der von verschiedenen Seiten aufgestellten Behauptung, dafs die überlegene Wirkung des Thomasmehles gegenüber dem Knochenmehle durch den hohen Gehalt des ersteren an citratlöslicher Phosphorsäure bedingt sei. (Chem.-Ztg. **19**. 1875. 16/10.) MEYER.

Wilhelm Caspari, *Über den Einfluſs der Rübenblätterfütterung auf den tierischen Organismus.* Auf Veranlassung des Vereins der Rübenzuckerindustrie stellte ZUNTZ Fütterungsversuche mit trockenen Rübenblättern an, die vom Vf. fortgesetzt wurden. Die Tiere zeigten nach 6—8 Wochen eine abnorme Knochenbrüchigkeit. Die umfassenden Verss. des Vf.'s mit Kaninchen und Hunden beweisen, dafs es sich um eine chronische Oxalsäurevergiftung handelt, wodurch in erster Linie Nieren und Knochen, vielleicht auch das Herz affiziert werden. Die Schädigung der Knochen wird hervorgerufen durch eine vermehrte Kalkausscheidung, die auf Kochen der Knochensubstanz geht und bis zu einem gewissen Grade durch einen genügenden Zusatz von Kalk umgangen werden kann. Oxalsäurehaltiges Futter in geringer Menge, in nicht allzu leicht löslicher Form und nur kurze Zeit gegeben, ist nicht schädlich, wirkt vielmehr Appetit anreizend. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1895**. 725—60. Berlin. Tierphys. Labor. d. kgl. landw. Hochsch.) HAEFCKE.

Mineralogische und geologische Chemie.

J. H. L. Vogt, *Über die Kieslagerstätten vom Typus Röros, Vigsnäs, Sulitelma in Norwegen und Rammelsberg in Deutschland.* Gegenüber der in Deutschland all-

gemein herrschenden Ansicht, dafs die Kieslagerstätten durch Sedimentation entstanden seien, vertritt Vf. die Meinung, sie stünden mit eruptiven Prozessen in Zusammenhang, d. h. die Kiese sind nicht gleichalterig mit den Schiefern, sondern erst später durch Eruptionsvorgänge — Pneumatolyse oder Pneumatohydatogese — in dieselben eingedrungen. In der That müssen beachtenswerte Umstände bei der Sedimentationshypothese als Zufälligkeiten erklärt werden, während des Vfs. Anschauung dieselben verlangt. Dahin gehört: dafs die Kiesvorkommen nur in dynamometamorphen oder doch stark gepreſsten Gesteinen auftreten, dafs sie häufig von tektonischen Flächen begrenzt sind, dafs die Kiese selbst bei schwebender Lagerung immer viel stärker gefältelt sind, als es bei Sedimenten der Fall zu sein pflegt, dafs die Kiese zuweilen massenhaft mit Schwerspat, Flufsspat, Chondrodit vermengt sind und in Norwegen thatsächlich mit Eruptivgesteinen genetisch verknüpft sind. Die Konkordanz zwischen der Lagerstätte und den einschliefsenden Schichten erklärt sich dadurch, dafs die Erzlsgg. den Schieferflächen folgten, auf denen starke Störungen und Gleitungen stattgefunden haben. Durch die Annahme, dafs die Gleitungen in bestimmter Richtung erfolgt sind, erklären sich auch die verschiedenen Formen der Kieskörper. (Zeitschr. f. prakt. Geologie **1894**. Februar bis Mai; Jahrb. f. Mineral. **1895**. II. 275. [Ref. KATZER.].) HAZARD.

A. Lacroix, *Der Lherzolith der Pyrenäen und seine Kontakterscheinungen.* (Nouv. Arch. du Muséum d'Hist. Nat. (3.) **6**. 209—308. [Paris 1894.]; Jahrb. f. Mineral. **1895**. II. 265—71. [Ref. MILCH.]; C. **95**. I. 618.) HAZARD.

E. Weinschenk, *Mitteilungen aus dem mineralogischen Institut München.* 1. **E. Weinschenk**, *Eine Methode zur genauen Justierung der Nicol'schen Prismen.* Die Methode beruht darauf, dafs ein doppelbrechender Krystall, welcher zwischen zwei Nicols beobachtet wird, nur dann bei einer vollen Horizontaldrehung des einen keine Interferenzfarben giebt, wenn eine seiner Schwingungsrichtungen genau parallel mit der Schwingungsrichtung des anderen Nicols ist. Vf. verwendet mit Vorteil die wasserklaren, ganz ebenen Prismennadeln des Quarzes, welche das Scheelitvorkommnis im Riesengrund begleiten; er bettet eine in Kanadabalsam ein und stellt deren lange Prismenkante auf das Genaueste parallel zu einem Faden des Fadenkreuzes, während die Schwingungsrichtungen der annähernd gekreuzten Nicols schief zum Fadenkreuze des Mikroskops stehen. Hierauf dreht er den Polarisator, bis der Quarz im Gesichtsfeld verschwindet, u. rückt dann den Analysator nach der Dunkelstellung zu, wird etwas von Interferenzfärbung sichtbar, so stellt er mit dem Polarisator gleichmäfsige Färbung her und fährt mit diesen Manipulationen fort, bis bei einer Drehung um 180° der Quarz unsichtbar bleibt. Alsdann schwingt das Licht im Polarisator genau parallel zu einem Arme des Fadenkreuzes. Den Analysator justiert man in umgekehrter Ordnung. Die Methode ist nur anwendbar, wenn die Linsen des Mikroskops nicht doppelbrechend sind, u. kann auch verwandt werden, um den rechten Winkel des Fadenkreuzes auf seine Richtigkeit zu prüfen.

2. **A. S. Eakle** und **W. Muthmann**, *Über den sogen. Schneebergit.* (Bereits referiert S. 800.)

3. **A. S. Eakle**, *Sekundäre Mineralbildungen auf Antimonit. (Mit 3 Figg.)* Eine Antimonitstufe unsicherer Herkunft zeigt einige interessante, aus der Zersetzung des Antimonglanzes hervorgegangene Mineralien, welche sich in kleinen Hohlräumen der wirr durcheinander gelagerten Antimonitstengel fanden. Es waren Senarmontit, Schwefel in formenreichen Krystallen, Gips in radial angeordneten, durchsichtigen Nadeln, u. ganz besonders reichlich erdiger Antimonocker.

4. **Ch. Palache**, *Calcit vom Lake Superior (Mit 1 Fig.)* Vf. giebt die krystallographische Beschreibung der Kalkspatkrystalle, welche er an einer aus der Clark Mine stammenden Stufe beobachtete.

5. **Ch. Palache**, *Brookit vom Maderaner Thal. (Mit 1 Fig.)* Am Nordabhang des Oberalpstockes, östlich vom Griesenthale, wurden 1890 Brookitkrystalle von nicht beobachteter Gröfse gefunden, deren krystallographische Beschaffenheit kurz behandelt wird.

6. **Ch. Palache**, *Titanit vom Rauris. (Mit 2 Figg.)* An einigen losen Titanitkrystallen, welche an der Grieswiesalp mit Periklin, Calcit und Quarz vorkamen, und die meist verzwillingt waren, gelangten vier neue Formen zur Untersuchung. (Z. Krystall. **24**. 581—92. 28/6. [München.].) HAZARD.

Th. N. Tschernyscheff, *Über die Ramjejew'sche Goldlagerstätte im Orskischen Kreise.* Ein Diabasporphyrit, dessen Grundmasse und porphyrartige, stark zersetzte Plagioklas- und Augitausscheidungen beträchtliche Mengen sekundären Chlorits und Calcits enthalten, und ein ähnlich zusammengesetzter Tuff zeigen reiche Ausscheidungen von Au in Spalten u. Rissen der Gangart. Der Vf. meint, die Abscheidung des Au (wie es auch bei den Diallag- und Gabbrogesteinen der Fall ist) sei mit der Metamorphosierung des primären Bisilikats Hand in Hand gegangen, so wie er es früher für die Goldlagerstätten im südlichen Ural (Mém. du Comité géol. de la Russie **3**. 306—9) wahrscheinlich zu machen gesucht hat. (Verh. Russ. mineral. Ges. (II.) **29**. 225—26. [Petersburg.]. Z. Krystall. **24**. 505. 28/5. [Ref. KARNOJITZKY.].) HAZARD.

Th. N. Tschernyscheff, *Über die Erzlagerstätten im Nagolnyi-Gebirge.* Vf. zählt folgende, hauptsächlich auf die die Schiefer in der Nähe der Dörfer Nagolnytschick und Nagolnyi durchsetzenden Quarz- und Kalkspatadern beschränkte Mineralien auf: Zinkblende, Bleiglanz, Fahlerz, Chlorsilber, gediegen Silber, Enargit, Eisenkies u. Kupferkies. (Verh. Russ. mineral. Ges. (II.) **29**. 234—39. [Petersburg.]. Z. Krystall. **24**. 505. 28/5. [Ref. KARNOJITZKY.].) HAZARD.

J. W. Muschkjetoff, *Über die primäre Platinlagerstätte im westlichen Ural.* Vf. untersuchte folgende, aus der ersten primären Platinlagerstätte stammende Stufen (Bezirk der Unter-Tagyl'schen Bergwerke, MARTIAL'sches System, Solovieff-Gebirge, $2^1/_2$ km von den AURORA'schen Wäschen): 1. Chromeisenstein mit anhaftendem Talk u. deutlich unterscheidbaren Platinkörnern; 2. zersetzten Serpentin mit Ausscheidungen von Chromeisenstein, und 3. feinkörniges, dunkelgrün gefärbtes Olivingestein, das aus Olivin- und Serpentinkörnern zusammengesetzt ist. (Verh. Russ. mineralog. Ges. (II.) **29**. 229—30. [Petersburg.]. Z. Krystall. **24**. 505. 28/5. (Ref. KARNOJITZKY.].) HAZARD.

A. Inostranzew, *Über die primäre Lagerstätte des Platins im Ural.* Vf. war der erste Forscher, welcher die von Bergarbeitern entdeckte, erste primäre Lagerstätte des Platins im Ural besuchte, deren Örtlichkeit im vorhergehenden Referat beschrieben ist. Er fand, dafs das Vorkommen des Platins auf die Peridotite (Dunite) beschränkt ist. (Travaux de la Société des Naturalistes à St. Pétersbourg **22**. [2.] 17—27. [Petersburg.]. Z. Krystall. **24**. 514—15. 28/5. [Ref. KARNOJITZKY.].) HAZARD.

C. Bogdanowitsch, *Die Fundorte des Nephrits im Kuen-lün.* Vf. beschreibt sieben primäre Lagerstätten des Nephrits im Gebiet der Flufssysteme: Jarkjand-Daria, Tysnal, Kara-Kasch, Jurun-Kasch, Keria-Daria, Kara-Muran und Tathyk-Su. Von alluvialen Fundorten werden einige im Gebiete der Flufssysteme Jurun-Kasch, Kara-Kasch und Tysnal regelrecht ausgebeutet. Die Chinesen bezeichnen den Nephrit, je nachdem er von primärer oder sekundärer Lagerstätte stammt, mit verschiedenen Namen. Bemerkenswert ist, dafs die Lagerstätten des Nephrit im Kuen-lün hauptsächlich auf die Pyroxengesteine beschränkt sind. (Verh. Russ. mineral. Ges. (II.) **29**. 153—62. [Petersburg.]. Z. Krystall. **24**. 515. 28/5. [Ref. KARNOJITZKY.].) HAZARD.

P. P. Orlow, *Über die Veränderungen der Krystallform des Chlornatriums im Zusammenhange mit der chemischen Zusammensetzung, sowie mit einigen Eigenschaften der Lösungen, woraus dieses Salz sich ausscheidet.* Aus reinen wss. Lagg. scheidet sich NaCl bei gewöhnlicher u. höherer Temperatur in Würfelform aus; beim Abscheiden aus gasförmiger HCl erscheinen zuletzt an den Würfeln auch oktaëdrische Flächen; aus NaOH erhielt man manchmal mit Würfelflächen kombinierte Oktaëder, ebenso aus Fe_2Cl_6, $NiCl_2$, $MnCl_2$, $SnCl_2$, $CdCl_2$, $PbCl_2$ bei einer gewissen genügend starken Konzentration. Oktaëder erschienen auch aus 41% $CaCl_2$-Lsg., und bei raschem Abkühlen aus dem geschmolzenen Hydrat von $CaCl_2 + 6H_2O$. In Anwesenheit des Doppelsalzes von NaCl und $HgCl_2$ wurde u. Mikr. das Rhombendodekaëder (?) beobachtet. Im Beisein von Bors. scheiden sich aus unreinen NaCl-Lagg. Oktaëder u. Würfeloktaëder in Drusen aus. $NaCO_3$, $ZnCl_2$, $PtCl_4$, $NaNO_3$, $CoCl_2$, $Na_2S_2O_3$ u. Na_2HPO_4, sowie Methylalkohol brachten keine Oktaëderflächen hervor, wohl aber Äthylalkohol. Nach dem Vf. soll die Krystallform des NaCl nur beeinflufst werden, wenn ein Körper hinzukommt, der Verbb. in der Lsg. eingeht, letztere also tiefgreifend verändert; doch erscheinen die Würfel allein auch in Gegenwart der Doppelsalze von NaCl mit $ZnCl_2$ und $PtCl_4$. (Protok. d. 18. Sitzung der Moskauer naturf. Ges. Chem.-Abtl. [Moskau]; Z. Krystall. **24**. 515—16. 28/5. [Ref. KARNOJITZKY].) HAZARD.

K. v. Chrustschoff, *Über das Vorhandensein von Germanium in den Niobium- und Tantal-haltigen Mineralien.* Vom Vf. wurden Spuren von Ge in Samarskit, Tantalit, Fergusonit, Niobit, Gadolinit etc. nachgewiesen, das erste Mineral enthält bis 1,5%. Dieser Umstand ist von hohem praktischem Interesse, da der Argyrodit sehr selten ist. (J. Russ. phys.-chem. Ges. **1892**. 130 [Odessa]; Z. Krystall. **24**. 516. 28/5. [Ref. KARNOJITZKY].) HAZARD.

A. Osann, *Über Datolith vom Lake Superior und die ihn begleitenden Mineralien (Mit 1 Tafel).* 1. Datolith von der Clarke Mine (Keweenaw Point). Scharfkantige Melaphyrbruchstücke sind durch Datolith verkittet, in dessen Hohlräumen u. Taschen innig verwachsene u. daher nur mit wenigen Flächen zu freier Entwicklung gelangte Einzelkrystalle sitzen. An Formen wurden beobachtet: Pinakoide, Prismen, Klinodomen, Orthodomen, Negative Pyramiden (— $^1/_2$P2 neu) und positive Pyramiden. Die Krystalle sind kurz säulenförmig, selten bis $^1/_2$ cm im Durchmesser, wasserhell bis schwach grünlich oder durch eingewachsene Blättchen von gediegen Cu himbeerrot. Als Begleiter sind zu nennen teils älterer, teils jüngerer Calcit, Zeolithe (namentlich Apophyllit), ein orthoklasähnliches Mineral u. gediegen Cu. — 2. Datolith von der Copper Falls Mine bildet ebenfalls das Cement eckiger Melaphyrbruchstücke, ist wegen zahlreicher Einschlüsse von gediegen Cu himbeer-rosenrot u. von Kalkspat in grobspätigen Massen begleitet. Die Krystalle sind trüb u. weisen aufser den unter 1. erwähnten als neu — $^4/_5$P auf. Auf einer der Stufen sitzt eine jüngere Generation von wasserhellen Krystallen, die stets stark verzerrt u. teilweise tafelförmig ausgebildet sind. — 3. Datolith von der North Cliff Mine. Es lag nur eine Stufe vor, die für das Auftreten des Minerals nichts Neues bot, wohl aber wies ein Krystall die noch nicht beobachtete Form + $^1/_7$P ∞ auf. — 4. Datolith von der Osceola Mine, Keweenaw Point. Die Krystalle der einzigen untersuchten Stufe stimmen genau mit denen von Andreasberg überein; aufserdem liegen grobkörnige Aggregate vor, u. erscheinen als Begleiter Kalkspat, Epidot u. gediegen Cu. — Neben diesen krystallisierten Vorkommnissen kommt der Datolith in körnigen oder dichten Aggregaten an folgenden Orten vor: Franklin Mine, Acadian Mine, Huron Mine, Quincy Mine (sämtlich vom Keweenaw Point) u. Ridge Mine (Outonagon District). Der dichte Datolith ist eine sehr reine, weifse, matte, stark doppelbrechende, aus regellos struierten und unregelmäfsig begrenzten winzigen Körnchen

bestehende Masse. Eine Probe von der Minesota Mine ergab nach CHANDLER bei D. 2,983:

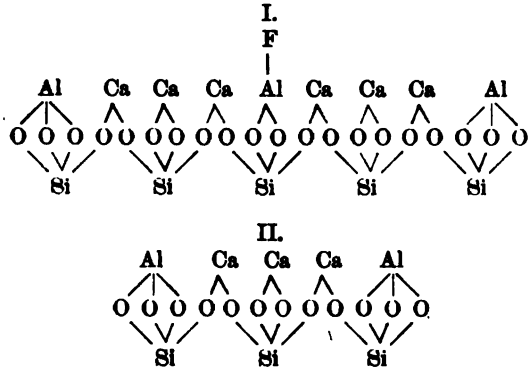
SiO_2	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	CaO	Bo_2O_3	H_2O
37,41	0,35	35,11	21,40	5,73.

(Z. Krystall. **24**. 543—54. 28/6. [Heidelberg].) HAZARD.

H. Baumhauer, *Die Krystallstruktur des Anatas (Mit 1 Tafel).* Durch die Theorie des Krystallbaues soll in letzter Instanz die Abhängigkeit der Krystallstruktur von der Beschaffenheit der Molekel ermittelt werden, u. zwar mufs bis auf die chemische Struktur der einzelnen Krystallmoleküle zurückgegangen werden. Vf. versucht in dem vorliegenden Aufsatz, eine Theorie der Krystallstruktur des Anatas aufzustellen, welche alle Bedingungen über die Möglichkeit und Häufigkeit der Krystallflächen u. deren Thätigkeit als Spalt- oder Ätzflächen etc. erfüllt. Er betrachtet das einzelne Krystallmolekül des Anatas als gebildet aus einem doppelten Molekül Titansäureanhydrid (Ti_2O_4), welches so gebaut ist, dafs die beiden vierwertigen Titanatome als die Polecken, die Sauerstoffatome dagegen als die Randecken einer Anataspyramide wirken. Alle diese Krystallbausteine sind so gruppiert, dafs sie den Pol- u. Randecken der Grundpyramide P des Anatas entsprechend angeordnet sind, ihre Anordnung entspricht also einem einfachen Raumgitter (Bravais système quaternaire, mode octaëdral), das durch die 8 Eckpunkte des von der Basis begrenzten Protoprismas bestimmt ist. Hieraus werden nun die Elementarparallelogramme nach ihrer Größe u. die Netzdichtigkeit etc. bestimmt, werden die gewonnenen Resultate an einer Reihe zur Verfügung stehender Krystalle auf ihre Richtigkeit geprüft u. wird die Vermutung ausgesprochen, dafs noch andere Substanzen in ähnlich einfacher Weise gebaut seien, wie dies für den Anatas anzunehmen sei. Wegen der mathematischen Details wird auf die Originalarbeit verwiesen. (Z. Krystall. **24**. 555—80. 28/6. Tübingen.) HAZARD.

M. Weibull, *Studien über Vesuvian. Vesuvian aus Tenneberget, Dalarne.* Der Vesuvian findet sich unweit der Hellsjöhütte im Kirchspiel Ludvika in von Granat metamorphosiertem Calcit, und zwar ist die Reihenfolge der vergesellschafteten Mineralien: 1. Calcit, 2. Vesuvian, Diopsid, Wollastonit und Granat, 3. Quarz. Zur Beobachtung kamen am Vesuvian mindestens 23 selbständige Formen, die alle den Krystallen nur einen Typus geben, u. unter denen das Prisma (650) als neu hervorzuheben ist. Das Axenverhältnis für das Vorkommnis von Tenneberget bestimmt sich abweichend von dem von ALA zu $a:c = 1:0{,}535\,39$. Bei D. 3,325 ist die Farbe graubraun (gelbgrau bis tiefbraun), u. sind die Krystalle optisch ganz einheitlich. — Für die Ermittelung der Konstitution der fluorhaltigen Vesuviane ist es notwendig, dafs das W. direkt bestimmt und eine Bestimmung des Fluors durchgeführt wird. Da beim Glühen nicht blofs W., sondern auch F- und wohl auch Al-Verbb. entweichen, empfiehlt es sich, mindestens für die Al- und Fe-Bestimmung ungeglühtes Mineralpulver zu verwenden. Bei Beobachtung dieser Vorsichtsmafsregeln fand W. für das Vorkommnis von Tenneberget I., diese Ergebnisse vergleicht er mit acht anderen seinen Bedingungen Rechnung tragenden Analysen des Minerals und findet, dafs mit einer Ausnahme die Kiesels., die Oxyde der dreiwertigen u. jene der übrigen Metalle sehr befriedigend in der Proportion 10 : 3 : 12 zu einander stehen. Da ferner die Summe von Fluor und W. ziemlich konstant ist, scheint es entgegen RAMMELSBERG's Vorgang natürlicher, diese Stoffe mit einander zu vereinigen u. das W. (bez. Hydroxyl) nicht zu den Metallen zu ziehen, sondern als Säuresubstituent aufzufassen, dann wird die Zus. $12RO$, $3R_2O_3$, $10SiO_2(H_2O.F_2)$ oder einfach $R^{II}_6R^{IV}_2R^{III}-(F.OH)_{20}O_{20}Si_5$. Die auf diese Formel führenden Vesuviane sind somit F-haltige Orthosilikate, in denen das F immer zum Teil durch Hydroxyl ersetzt ist. Nimmt man

Ca für die ein- und zweiwertigen, Al für die dreiwertigen Metalle, so tritt die Beziehung des Vesuvians (I.) zum Granat (II.) deutlich vor Augen:



Man sieht hieraus, wie der Granat durch einfache Spaltung aus dem Vesuvian entstehen kann. — *Fluorfreie Vesuviane* hatten seither einen Glühverlust von 2,60 bis 3,41% ergeben, während das direkt bestimmte W. nur 1,05—1,57% betrug. Vf. suchte nun zu ermitteln, aus was die fehlenden, bez. unaufgeklärten 1,5—2% bestünden. Er benutzte dazu Krystalle von Zermatt und Cziklowa und erhielt bei der direkten Bestimmung des W. für erstere in der Rotglut 1,02, vor dem Gebläse dann noch 1,52, in Summa also 2,54% W., während für letztere die entsprechend gewonnenen Zahlen 1,05 und 1,70, in Summa 2,75% W. waren. Die entweichende Substanz ist also lediglich W., das in dem Mineral eine verschiedene Rolle spielen mufs. Die hiernach erwünschte genauere Unters. konnte nur mit den Krystallen von Cziklowa durchgeführt werden, an denen das Axenverhältnis $a:c = 1:0{,}5340$ ermittelt wurde. Zus. II., worin das erst ausgetriebene W. als s-H_2O, das später entfernte als b-H_2O angegeben ist. Bei der Berechnung dieser Analyse entscheidet sich Vf. für die Möglichkeit, einen Teil des W. als basisches W. zu den Oxyden der einwertigen Metalle zu rechnen, den anderen F substituierend als Säurewasser anzusehen, und zwar ist der letztere zugleich der schwerer flüchtige Teil, da die Metalle (Al u. Ca) ihr Hydratwasser entschieden stärker binden, als es die Kiesels. vermag. Auf andere F-freie Varietäten wird diese Theorie auch anwendbar befunden, dieselbe führt auf den Molekularquotienten $SiO_2 : R_2O_3 : (RO.b\text{-}H_2O) : (s\text{-}H_2O) = 10:3:12:1$, also auf dieselbe allgemeine Formel, die für die F-haltigen Vesuvianvarietäten gefunden wurde. — Im allgemeinen geht aus den angestellten chemischen Unterss. hervor, dafs der Gehalt an Alkali mit dem F-Gehalt im grofsen und ganzen steigt u. fällt, dafs also letzteres jedenfalls als Alkalifluorid die Entstehung des Silikats wesentlich bewirkt hat. Ferner erfordert die Formel $Ca_6R^{IV}_2R^{III}\left(\frac{OH}{F}\right)O_{20}Si_5$ eigentlich 42% Ca, statt dessen ergeben sich konstant nur 35%, es wird also eine konstante Menge des Ca durch zwei- und einwertige Metalle ersetzt. Es ergab sich, dafs die Molekularproportion zwischen Ca und anderen als R^{II} bezeichneten Metallen stets etwa 5 : 1 ist, ähnlich wie TSCHERMAK dies für die Pyroxen- und Amphibolreihe nachgewiesen hat, hierdurch wird die Annahme von 6RO in dem Silikat besonders bekräftigt. Als allgemeinste Formel für den Vesuvian kann man danach angeben:

$Ca_x(Mg, Fe, Ca, Mn, Na_2, K_2, H_2, [MgOH]_2)''Al_2(Al, Fe, Ti, Bo)'''—(OH, F)'O_{10}Si_4$.

Die Farbe des Vesuvians wurde sowohl von der Menge, wie von der Oxydationsstufe des Eisens direkt bedingt gefunden. Zwischen den chemischen und optischen Eigenschaften wurde kein direkter Zusammenhang ermittelt, nur hebt Vf. hervor, dafs

der borreiche Wiluit optisch positiv ist. Die angegebene Formel wird schliefslich gegen die von SJÖGREN (Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar **17**. 267.) aufgestellte $([Al(SiO_4)_3R^{IV}_4]R^{II}$, wo R^{II} = (AlOH)″, (AlF)″, Ca^{II}, Mg^{II}, Na_2, H_2, vielleicht auch $(CaOH)_2$′ ist) verteidigt.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	FeO	MnO	MgO
I.	37,83	16,92	1,78	35,01	3,36	0,06	2,20
II.	37,97	16,25	3,87	35,34	0,55	—	2,46

	K_2O	Na_2O	B_2O_3	F_2	b-H_2O	s-H_2O	Summe
					0,77		
I.	0,23	1,15	—	1,72			101,03
II.	0,13	0,28	0,10	—	1,08	1,60	99,63.

In I. sind entsprechend F 0,73 O abzuziehen, wodurch die Summe 100,30 wird. (Z. Krystall. **25**. 1—37. 23/7. [Lund].) HAZARD.

A. Arzruni und **K. Thaddéeff**, *Cölestin von Giershagen bei Stadtberge (Westfalen)*. Sandige, rote Letten des oberen Perm haben dicht nördlich vom Giershagener Schützenplatz einige unregelmäfsige, mit Cölestin ausgefüllte Klüfte. Aufserdem ist stellenweise das Gestein mit Cölestin imprägniert, sind alle Spalten und Hohlräume damit ausgefüllt, gelegentliche Rollstücke inkrustiert u. Drusenräume mit Krystallen überdeckt. Dieser Cölestin ist vollkommen rein, seine Krystalle sind hochprismatisch nach der c-Axe, an ihnen sind 14 Formen (darunter drei neue) entwickelt, ihr Axenverhältnis ist 0,779 62 : 1 : 1,285 33. Für die Reinheit des Materials sprechen die Schwefelsäurebestimmungen, welche 43,84, 43,63, 43,65 u. 43,78, im Mittel also 43,71% gegenüber dem theoretischen Gehalt von 43,61% SO_3 ergaben. Spuren von Calciumcarbonat sind nur sporadisch beigemengt. D. 3,9665. Die Vff. haben die ganze Litteratur über das Mineral an der Hand ihrer Unterss. einer Kritik unterworfen u. gelangen zu folgenden positiven Ergebnissen: 1. Die bekannten regellosen Schwankungen der geometrischen Konstanten des Cölestins sind, da sie über die Grenze der Beobachtungsfehler weit hinausgehen, bisher ausschliefslich einem Wechsel in der chemischen Zus. zugeschrieben worden. — 2. Sie sind im wesentlichen auf die Erscheinung der „Häufung" zurückzuführen, d. h. auf eine fächerartige Lagerung der einen scheinbar einheitlichen Krystall zusammensetzenden Teilkrystalle um die Axe einer bevorzugten Zone. — 3. Wie grofs die Schwankungen auch sind, weisen die Mittelwerte der meisten Cölestine geringere Abweichungen untereinander auf, als die Einzelbeobachtungen an Krystallen eines und desselben Fundortes. — 4. Eine vorsichtige Kritik der an verschiedenen Cölestinen gewonnenen Winkelwerte führt zur Ableitung der geometrischen Konstanten des „normalen" Cölestins, welche in dem Axenverhältnis 0,780 93 : 1 : 1,283 24 ihren Ausdruck findet. — 5. Auf die Schwankungen der geometrischen Konstanten müfsten unbedingt auch etwaige Beimengungen isomorpher Sulfate einen Einfluſs üben; er ist indessen gegenüber demjenigen der Häufung jedenfalls verschwindend gering. Daher zeigen auch die geometrischen Konstanten chemisch reiner Cölestine die wünschenswerte und zu erwartende Übereinstimmung nicht. — 6. Die optischen Konstanten dürften mehr durch die chem. Zus., als durch die Häufung beeinfluſst werden. — Im ganzen ist die Litteratur trotz ihrer Reichhaltigkeit nicht im stande, die Schwankungen im physikalischen Verhalten zu erklären, es sind dazu Unterss. an der Hand einer Reihe neuer Analysen erforderlich. (Z. Krystall. **25**. 38—72. 23/7. [Aachen].) HAZARD.

W. Schimpff, *Sylvin von Staſsfurt*. Ein Stück grobkörnigen Sylvins erhielt viel H_2S, knisterte infolge dessen beim Auflösen stark (Knistersalz) u. liefs den Schwefelwasserstoff durch den Geruch und die Färbung des Bleipapiers beim Auflösen er-

kennen. Die zahlreichen Einschlüsse waren so geordnet, daſs die gröſseren Poren den Würfelflächen parallel verlaufende Züge bildeten, während die Schwefelwasserstoffbläschen gleichmäſsig im ganzen Stück verteilt waren. Die Analyse ergab:

K.	NaCl[1])	CaO	MgO	Cl	SO_3	H_2S
51,890	0,242	0,069	0,046	47,559	0,004	0,0023

[1]) Als NaCl aus der über KCl und $MgCl_2$ überschüssigen Cl-Menge bestimmt.

lösl. Rückstand	Glühverlust (ohne H_2S)	Summe
0,108	0,2847	100,205.

Auf die Salze berechnet lautet das Ergebnis nach dem Vf.:

KCl	NaCl	$MgCl_2$	$CaSO_4$	H_2S	Rückstand
99,239	0,242	0,089	0,073	0,0023	0,108

Schmelzverlust (ohne H_2S)	Summe
0,2847	100,0331[2]).

[2]) Wohl 100,038 (der Ref.).

Für den H_2S-Gehalt berechnen sich 3,01 Vol.-%. (Z. Krystall. **25**. 92—93. 23/7. [Jena.].) HAZARD.

L. J. Igelström, *Thallium und Molybdän im Eisenglanz der Sjögrube.* Der Eisenglanz der Sjögrube (Kirchspiel Grytthyttan, Gouvernement Örebro) schien nach einer Rk. molybdänhaltig, eine andere Probe ergab spektroskopisch die Tl-Linien (sehr hell) neben Mo und Ca, eine dritte ergab Mo, aber kein Tl, so daſs ein abschlieſsendes Urteil erst nach eingehenderen Unterss. des Vfs. gegeben werden kann. [Z. Krystall. **25**. 94. 23/7. [Sunnemo, Schweden.].) HAZARD.

H. v. Foullon, *Mineralogische Notizen.* 1. *Schwefel mit Bleiglanz etc. von Truskawiec.* Neben den bereits seit langem bekannten drei Generationen von Schwefel finden sich Aggregate von Bleiglanzwürfeln in groſser Zahl eingesprengt, welche meist frisch, nur selten mit einer Bleisulfatrinde überzogen sind. Selten finden sich daneben noch schalige Blende u. Gipszwillinge. — 2. *Mineralien von Mies* in Böhmen. Rauchgrauer Quarz hatte einen lebhaft gelben Überzug von (?) Greenockit, deshalb wurde die Mieser Blende auf einen Cd-Gehalt unters. u. gefunden:

Cd	Cu	Pb	Zn	Fe	S	SiO_2	Summe
0,64	0,18	0,04	62,76	1,79	32,42	1,60	99,43.

Als neue Vorkommnisse wurden beobachtet: bräunliche, krummflächige Eisenspatrhomboëder, mit viel Pyrit u. wenig Blende in Quarz eingewachsen. — 3. *Calcit etc.* auf Siderit von Malenowitz in Schlesien. Dichter Thoneisenstein trägt einen Überzug von Siderit, dann kommen kleine, schlechte Dolomitrhomboëder u. endlich einzelne gröſsere Calcitkrystalle. Wasserheller Quarz sitzt hin und wieder auch auf dem Siderit, und als letzte Bildung treten lichtgrüne Chloritaggregate auf. — 4. *Chromglimmer, Fuchsit* von Dobschau. In Spateisenstein findet sich grüngefärbter Quarz mit Putzen von Pyrit und Trümern von weiſsem Spat. Die Grünfärbung beruht auf unregelmäſsig eingewachsenem Chromglimmer (Muscovit). — 5. *Antimonit, Zinnober etc.* aus dem Antimonwerk bei Schlaining. Mannigfach gekrümmte Antimonitkrystalle haben in derbstengeligen Massen einen Überzug von Antimonocker u. sind öfter mit tropfenartigen, halbkugeligen Zinnoberaggregaten bedeckt. Letzteres Mineral findet sich auch in benachbarten graphitischen Schiefern. — 6. *Schwefel und Realgar* von Allchar (Macedonien). Auf Antimonit, der vielfach in Antimonocker mit Spuren von Antimonblende umgewandelt ist, findet sich Schwefel in flächenreichen, dicktafeligen Krystallen. Als gleichalterige Bildungen mit dem Antimonit haben prachtvolle, bis 1 cm groſse, nach c gestreckte und nach (110) und $(\bar{1}\bar{1}0)$ tafelige Realgarkrystalle zu

gelten. — 7. *Manganspat* aus der Grube Ary Maghara bei Balia-Maaden in Kleinasien. In einer Druse fanden sich auf einem Gemenge von Bleiglanz, Blende, Fahlerz, Pyrit, Calcit, grofse, weifse, bis schwach rötliche Manganspatrhomboëder mit:

FeO	MnO	MgO	CaO
0,74	19,67	4,62	32,05.

(Verh. geol. Reichsanst. Wien **43**. 171. [Wien.]; Z. Krystall. **24**. 642—43. 28/6. [Ref. WEINSCHENK.].) HAZARD.

H. v. Foullon, *Über einige Nickelerzvorkommen.* Auf Gängen und Adern in umgewandelten Gesteinen, welche Olivin enthalten, finden sich Ni-Silikate von sehr wechselnder Zus., der Ni-Gehalt wird auf den Olivin zurückgeführt, welcher zu Riddle, Oregon, wo derartige Erze im Harzburgit auftreten 0,32% NiO aufweist, während im Bronzit kaum Spuren sind. Der Antigoritserpentin im Ural (Revda) hatte 0,33—0,36% NiO. Die Nickelerze von Riddle (I.), Revda (II.) und Neu-Caledonien (III.) bestanden aus lichtgrünen, optisch einaxigen, anscheinend sechsseitigen Blättchen. Der Ausfall in den Analysen dürfte in den Wasserbestimmungen als Glühverlust liegen. Es scheinen somit talkähnliche Mineralien, in denen MgO durch NiO ersetzt ist, zu existieren, anderenteils solche, welche dem Garnierit nahestehen. Ferner wurden Erze vom Kosemützer Windmühlenberge bei Frankenstein durch Schlämmen isoliert und analysiert, und zwar IV. gelbgrüne, anscheinend optisch zweiaxige Blättchen, und V. apfelgrüne, einaxige Blättchen. Es scheinen in beiden Substanzen isomorphe, der Chloritgruppe nahestehende Mischungen vorzuliegen. Bei Frankenstein finden sich aber auch thonerdefreie Nickelsilikate, so VI.: traubige Überzüge auf Serpentin vom Buchberge bei Baumgarten. Ferner hatte eine makroskopisch als Pimelith sich darstellende Probe aus einem Schurf nördlich vom Gumberg bei Frankenstein, die aus zeisiggrünen Nadeln bestand, die Zus. VII., besteht also aus einer strahlsteinartigen Hornblende. Ein „Chloritschiefer" von Iwanofsk, westlich von Jekaterinburg, endlich hat einen Chlorit, der zu dieser Gruppe von Lagerstätten gehört von der Zus. VIII.

	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	FeO	NiO	MgO	CaO	H_2O (bei 120°)	Glühv.	Summe
I.	54,15	0,27	0,23	—	27,61	6,82	—	3,65	4,09	96,82
II.	48,82	0,06	—	—	19,04	18,49	—	9,26	3,03	98,70
III.	34,60	0,52	0,69	—	46,87	5,35	—	2,52	7,68	98,23
IV.	38,42	5,68	9,76	0,59	8,88	20,22	—	—	16,68	100,23
V.	40,05	2,20	4,52	0,53	21,17	18,23	Spur	—	14,06	100,76
VI.	44,74	1,29	—	—	27,02	15,38	—	—	10,29	98,72
VII.	51,88	2,33	3,94	1,19	2,79	22,76	10,57	—	3,85	99,49
VIII.	26,02	4,60	21,67	4,45	—	30,95	—	11,99	—	99,68

(Verh. geolog. Reichsanst. Wien **43**. 223. [Wien.]; Z. Krystall. **24**. 643—44. 28/6. [Ref. WEINSCHENK.].) HAZARD.

E. Döll, *Mineralogische Notizen.* 1. Der *Serpentin von St. Lorenzen* bei Trieben im Paltenthale in Steiermark ist mehrfach zerklüftet und von Trümern von Asbest, Pikrosmin und Talk durchzogen, ferner finden sich in demselben Chlorit, Magnetit, Dolomit und Breunerit, Spargelstein, Magnetkies, Calcit und Quarz, sowie endlich Strahlstein, der als Muttermineral des Serpentins angesprochen wird. — 2. *Quarz nach Epidot*, eine neue Pseudomorphose. Klüfte in dem obigen Serpentin benachbarten Hornblendegesteinen sind durch asbestartige Hornblende, Chlorit, Epidot, Calcit u. Quarz ausgekleidet. Die stengeligen Individuen des Epidot lassen zum Teil eine drusige Beschaffenheit und eine oberflächliche Umänderung in dichten Quarz erkennen. — 3. *Gold in Breunerit* von Prägraten. Ein erbsengrofses Stück

Gold steckt zusammen mit Magnetit, Talk und Apatit in grobkörnigem Breunerit vom Hohen Happ bei Prägraten. Dies Vorkommnis steht mit dem Serpentin in Verb. nicht, wie Vf. will, mit den Thonmagnesiahornblenden. (Verh. geol. Reichsanstalt Wien **42**. 353. [Wien.]; Z. Krystall. **24**. 644—45. 28/6. [Referent WEINSCHENK.].) HAZARD.

C. v. John, *Über die chemische Zusammensetzung der Pyrope und einiger anderer Granate.* Vom Pyrop von Meronitz ergab eine mit reinem u. frischem Material durchgeführte Analyse die Zus. I. bei D. 3,7099. Der Pyrop von Triblitz lieferte II. mit D. 3,710. Rote, resp. nelkenbraune Granaten aus Australien, deren näherer Fundort unbekannt ist, ergaben III. mit D. 4,087, resp. IV. mit D. 4,039. V. mit D. 4,1236 ist ein etwas ins Violette spielender Granat aus Indien, VI. mit D. 4,046, der edle Granat von Olahpian, welcher nur schwer von Magnetiteinschlüssen zu reinigen war, VII. ein gelbbrauner Colophonit, der sich zusammen mit Wollastonit in Williamsbury, N.-Y., findet u. endlich VIII. ein apfelgrüner, etwas ins Gelbliche spielender Granat von Rezbanya, der mit Calcit vergesellschaftet ist.

	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Glühverl.	Summe
I.	41,72	21,63	1,98	1,61	7,53	0,13	4,34	21,42	—	100,36
II.	41,99	21,25	1,80	1,84	7,88	0,38	5,38	20,12	—	100,64
III.	38,63	20,25	—	1,97	27,32	1,45	3,40	8,49	—	101,50
III.	38,76	19,96	—	2,32	26,98	1,63	3,26	8,23	—	101,14
IV.	38,53	20,06	—	2,56	23,93	4,01	5,04	7,53	—	101,66
V.	36,76	19,46	—	2,89	34,32	2,01	1,40	3,31	—	100,25
VI.	37,62	18,50	—	5,77	28,15	0,22	1,65	9,12	—	101,03
VII.	36,25	3,50	—	26,89	0,82	—	32,98	Spur	—	100,44
VIII.	35,32	0,80	—	29,23	1,32	—	32,22	0,46	0,75	100,10.

Das Cr ist also im Pyrop aller Wahrscheinlichkeit nach als Cr_2O_3 enthalten. Die Granate III.—VI. sind mehr oder weniger MnO-haltige Eisenthongranate, VII. und VIII. endlich sind eigentliche Kalkeisengranate mit nur sehr geringen Beimischungen. (Verh. geol. Reichsanst. Wien **42**. 53. [Wien.]; Z. Krystall. **24**. 645—46. 28/6. [Ref. WEINSCHENK.].) HAZARD.

C. v. John, *Über Salze von Kalusz und Aussee.* Die Analysen, welche vor allem technisches Interesse bieten und auch von technischen Gesichtspunkten aus ausgeführt wurden, zeigen, daſs aufser Steinsalz und Anhydrit unter den untersuchten Salzen von Kalusz namentlich Carnallit und Kainit vorhanden sind, unter denen von Aussee dagegen namentlich Polyhalit u. ein dem Löweït oder Blödit nahestehendes Salz. (Verh. geol. Reichsanst. Wien **42**. 341. [Wien.]; Z. Krystall. **24**. 647. 28/6. [Ref. WEINSCHENK.].) HAZARD.

C. v. John, *Über steierische Graphite.* Die Vorkommnisse von Graphit, welche vom Ennsthal ab durch die Thäler der Palten und Liesing und weiter das Murthal entlang durch das Affienzer Becken bis nahe an Gloggnitz heran einen fast ununterbrochenen Zug bilden, sind nach ihren chemischen Eigenschaften zum eigentlichen Graphit, nicht zum Graphitoid zu stellen. (Verh. geol. Reichsanst. Wien **42**. 411. [Wien.]; Z. Krystall. **24**. 647. 28/6. [Ref. WEINSCHENK.].) HAZARD.

P. Dahms, *Markasit als Begleiter des Succinits.* In der bekanntlich aus Quarz, Glaukonit und wenig Glimmer bestehenden sogen. „Bernsteinerde" des Samlandes findet sich reichlich Markasit als Versteinerungsmaterial pflanzlicher Reste und als Inkrustation auf Quarz, Mergelstückchen oder Bernstein. Die derartig umhüllten Succinitstücke zeigen zu der Markasitkruste senkrechte oder bei blätteriger Textur dieser entsprechende Risse, in die der Markasit eindringt. Durch Vitriolescieren

werden der Bernstein und die organischen Reste mehr oder minder zerstört. Da mikroskopische Markasitkrystalle da zu sehen sind, wo sich Insektenreste finden, sind letztere jedenfalls die Ursache der Schwefelkiesbildung. (Schriften d. naturf. Ges. Danzig **8**. 1. 1892. [Danzig]; Z. Krystall. **24**. 631. 28/6. [Ref. GROTH.].) HAZARD.

A. B. Meyer, *Über Jadeït von Barma.* Von dem Jadeït von Bama in Barma zeigte ein grünes Stück die niedrige D. 3,10, ARZRUNI fand den Pyroxen darin z. Tl. uralitisiert. (Ann. Mus. Civ. St. Nat. Genova, (2a) **10**. 1012. [Dresden]; Z. Krystall. **24**. 631. 28/6. [Ref. GROTH].] HAZARD.

A. B. Meyer, *Über Bernstein.* Auf Sicilien gefundene prähistorische Perlen erwiesen sich als übereinstimmend in ihrem Material mit dem daselbst noch vorkommenden Simetit, d. h. verschieden vom eigentlichen Bernstein. — Der in Sammlungen noch seltene barmanische Bernstein findet sich im Tertiär Oberbarmas in meist dunkel rötlichbraunen, selten honiggelben Stücken mit der gleichen Fluorescenz wie der sicilianische. Die trockene Dest. lieferte 2% Bernsteins., eine Analyse ergab:

C	H	O	S	Asche
80,36	10,54	8,16	0,10	0,84.

(Abhandlungen der Gesellschaft Isis, Dresden **1892**. 49; Z. Krystall. **24**. 631. 28/6. [Ref. GROTH].) HAZARD.

A. Arzruni, *Nephrit vom Küen-lün.* MARTIN hat zu den bereits bekannten einen neuen Fundpunkt zwischen Kukunor und dem Nan-Schan-Gebirge (chinesische Provinz Kansu) entdeckt. Vf. untersuchte von der älteren Fundstätte Schahidulla-Chodja ein Stück mit Schieferung und Parallelfaserung, welches sich nur sehr schwer schleifen liefs. Er fand neben der langfaserigen, herrschenden Textur eine radial kurzfaserige Anordnung, als Neubildungen Serpentin und ein chloritisches Mineral, einzelne in Amphibol umgewandelte Pyroxenkörner und gröfsere Amphibolkrystalle, um die sich die Fasern senkrecht lagern. Zwei Analysen ergaben folgendes auf 100 berechnete Mittel, wobei die Zahl für H_2O wegen der beim Glühen stattfindenden Reduktion des Eisens korrigiert wurde.

SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	H_2O
57,54	1,58	2,59	13,78	22,49	2,02.

Dies entspricht sehr genau 1,8856 SiO_2R^{II} und 0,0465 $SiO_6M_2R^{II}$. Es kommen also die accessorischen Beimengungen nicht in Betracht, und Pyroxen und Amphibol sind wahrscheinlich gleich zusammengesetzt. (Ztschr. f. Ethnologie **1892**. 19. [Aachen]; Z. Krystall. **24**. 632. 28/6. [Ref. GROTH].) HAZARD.

O. Schneider und **A. Arzruni**, *Der ägyptische Smaragd.* Die Smaragdgruben, in denen die Alten und später die Araber am Gebel Sabara in Oberägypten den Edelstein gewannen, wurden 1816 durch CAILLAUD wieder gefunden. Die angezweifelte Richtigkeit dieser Angabe wurde durch rohe u. bearbeitete, bei Alexandrien gefundene Stücke u. durch Handstücke von Glimmerschiefer (Gneifs?) mit Smaragdkrystallen bewiesen. Derartige Gesteine befinden sich auch in der mineralogischen Staatssammlung zu München und weisen als Begleiter des Smaragds weifsen Feldspat, Quarz, dunklen Magnesiaglimmer u. erbsengelben Mesitinspat auf. Die mikroskopische Unters. von Stücken der genannten Provenienz zeigte Übereinstimmung des Smaragds, sowohl wie seiner Begleiter: Biotit, Hornblende, Augit etc. dagegen derartige Unterschiede von dem Vorkommnis aus dem Ural, dafs erstere nicht aus letzterem Gebirge stammen können. (Ztschr. f. Ethnologie **1892**. 41. [Dresden und Aachen]; Z. Krystall. **24**. 632. 28/6. [Ref. GROTH].) HAZARD.

Schlufs der Redaktion: den 5. Nov. 1895.

Chemisches Central-Blatt.

1895 Band II. Nr. 22. 27. November.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Olin Freeman Tower, *Studien über Superoxydelektroden.* Man kann eine galvanische Kette darstellen, wenn man Platinbleche, die mit einer dichten Schicht von Mangansuperoxyd überzogen sind, in zwei verschieden konc. Lsgg. taucht, die ein Mangansalz enthalten. Es geht an der einen Elektrode Mangansuperoxyd in Lsg. nach der Gleichung:

$$MnO_2 + 2H_2O = \overset{++}{Mn} + 4\overset{-}{O}H.$$

Zwei negative Elektrizitätseinheiten der OH-Gruppen neutralisieren die zwei positiven Einheiten des Mangans, so daſs in Wirklichkeit die Mangansuperoxydelektrode sich so verhält, als wenn sie nur zwei Hydroxyde in die Lsg. entsendete; sie wird positiv geladen, die Lsg. negativ. An der anderen Elektrode findet das Umgekehrte statt. Welche Elektrode positiv wird, und welche Potentialdifferenz zwischen den Elektroden herrscht, hängt von der Konzentration und Zus. des Elektrolyten, resp. seinem Gehalt an. Mangan- und Hydroxylionen ab. Da in wss. Lsgg. das Prod. aus Wasserstoffionen und Hydroxylionen ein konstantes ist, so kann man aus der elektromotorischen Kraft auch die Anzahl der Wasserstoffionen in sauren Lsgg. ermitteln. Es dient hierfür die in bekannter Weise abgeleitete Formel:

$$\pi = -\frac{RT}{2} \ln \frac{C_m C_{H'}^4}{C_{m'} C_H^4}$$

wobei π die elektromotorische Kraft, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, C_m und $C_{m'}$ die Konzentrationen der Manganionen in beiden Lsgg. C_H und $C_{H'}$ die der Wasserstoffionen bedeuten.

Gleiches würde sich theoretisch für Elektroden von PbO_2, Ag_2O_2 und Tl_2O_3 ergeben, aber nur MnO_2-Elektroden sind praktisch verwertbar. Zur Verbindung der verschiedenen Lsgg. dienten Heber, die mit Lsgg. von Kaliumsalzen gefüllt waren. Die Messung der Elektroden erfolgte gegen eine Normalelektrode vom Typus Kalomel-Quecksilber. Für verschiedene Konzentrationen derselben Säuren und auch für verschiedene Säuren entsprachen die Spannungen den aus der Dissociation der SS. berechneten Werten. Man kann umgekehrt aus der gemessenen Spannung die Zahl der Wasserstoffionen in den Neutralsalzen schwacher SS., d. h. die hydrolytische Dissociation der Salze ermitteln. Die erhaltenen Werte stimmen im allgemeinen mit den von TREVOR aus der Zuckerinversion ermitteln überein. In alkalischen Lsgg. ist die Zahl der Manganionen konstant und die elektromotorische Kraft proportional dem Logarithmus des Quadrates des Verhältnisses der Hydroxylionen in den beiden Lsgg. Auch hier stimmen die für KOH, NaOH, $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ und NH_4 gefundenen Werte mit den berechneten überein. Für die Dissociation eines mäſsig reinen Wassers ergab sich aus Messungen an neutralen Lsgg. von Mangannitrat der Wert $4{,}4 \times 10^{-8}$. Konzentrationsströme zwischen den verschieden konz. Lsgg. störten die Messungen nicht, da die Chlornatriumlsg. der Normalelektrode die Potentialdifferenzen an den Berührungsstellen der Fll. eliminiert. (Z. Physik. Chem. 13. 17—50; 11/10. Leipzig, Lab. v. Ostwald.) BODLÄNDER.

O. Lehmann, *Über den Durchgang der Elektrizität durch Gase.* In einer Reihe schön ausgedachter und durch zahlreiche Zeichnungen erläuterter Figuren sucht der Vf. den Nachweis zu bringen, daſs die disruptiven Entladungen in Gasen nicht auf Vorgänge im Äther, sondern auf Zustandsänderungen in der ponderablen Substanz der Gase zurückzuführen seien. (Z. Physik. Chem. **18**. 97—117. 11/10. Karlsruhe.) BODL.

W. Löb, *Unsere Kenntnisse in der Elektrolyse und Elektrosynthese organischer Verbindungen.* Eine Zusammenstellung der bisher auf diesem Gebiete veröffentlichten Arbeiten mit ausführlichem Litteraturnachweis. (Ztschr. Elektrotechn. u. Elektrochemie **1895**. 293—308. Elektrochem. Labor. der Technischen Hochschule. Aachen.) SCHMITZ-DUMONT.

J. J. Thomson, *Über die Elektrolyse von Gasen.* (Forts. v. S. 882.) Einfluſs der chemischen Konstitution einer Verb. auf das Zeichen der Elektrizitätsladung einzelner seiner konstituierender Atome. Wurde Dampf von CH_3Cl, $CHCl_3$, CCl_4, C_2H_5Cl in das Rohr gebracht, so traten an der negativen Platte in gleichmäſsig zunehmender Helligkeit gleichwertig die Linien des Cl u. H auf. An der positiven fehlten sie ganz, so daſs hier nur das als Kohlenoxydspektrum bezeichnete sichtbar war. Noch charakteristischer zeigte sich die Erscheinung bei $SiCl_4$, da hier nicht wie bei C ein Bandenspektrum, sondern scharfe Linien des Si an der positiven Platte erscheinen, von denen zwei ganz nahe an zwei Cl-Linien liegen, so daſs ihre relative Helligkeit sehr leicht mit denen des Cl an der negativen Platte vergleichbar ist. Hiernach scheinen in Verbb. vom Typus der angeführten die Chloratome Elektrizitätsladungen von gleichem Zeichen wie die Wasserstoffatome zu besitzen. Es wäre dann in Molekülen eines Elementes bei den Einzelatomen entgegengesetzte elektrische Ladung vorauszusetzen u. hieraus zwei Klassen chemischer Rkk. zu folgern: 1. Rkk., welche nicht notwendig mit einem Austausch elektrischer Ladungen verlaufen, z. B.: $\overset{-+}{CH_4} + \overset{+-}{ClCl} = \overset{-+}{CH_3Cl} + \overset{+-}{HCl}$. — 2. Rkk., welche ohne Austausch elektrischer Ladungen nicht vor sich gehen, z. B.: $\overset{+-}{HH} + \overset{+-}{ClCl} = 2\overset{+-}{HCl}$. Aus dem Studium der Wärmevorgänge, welche beim Eintritt von Gasen in chemische Verbb. erfolgen, wird kaum eine Aufklärung über die an Atomen gasförmiger Stoffe haftenden elektrischen Ladungen zu erwarten sein, da der gröſsere Teil der Energieveränderungen in der Spaltung der einen Molekülgruppe und der Neubildung der anderen zu suchen ist. Darauf deutet auch der Umstand, daſs in verd. Gasen die geringste, eine Entladung herbeiführende Potentialdifferenz ein enormes Vielfache der zur Ionisierung eines Elektrolyten erforderlichen elektromotorischen Kraft ist, obgleich Ionisierung mit Veränderung der elektrischen Ladung verbunden ist.

Die Dämpfe organischer Verbb. zeigen an den beiden Plattenseiten unterschiedliche Spektren, z. B. tritt in Alkoholdampf bei Beginn der Entladungen auf der Anodenseite das Kerzenspektrum, auf der Kathodenseite das des CO auf, später zeigen beide Seiten das CO-Spektrum, die negative auſserdem das des H. Diese durch Zers. des Dampfes in CO_2, H_2O und H erklärbare Erscheinung wurde bei allen untersuchten C, H, O haltenden Verbb. beobachtet. CO gab auf beiden Seiten das gleiche Spektrum, ebenso CN; nach Zumengung von H erschien in beiden das Kerzenspektrum an der negativen Seite. Wahrscheinlich ist das Kerzenspektrum dasjenige negativ geladene C-Atome oder einer negativ geladene C-Atome enthaltenden Verb., während das CO-Spektrum positiven C-Atomen oder einer positive C-Atome enthaltenden Verb. zugehört.

Entladungen in elementaren Gasen. Abweichende Spektren eines elementaren Gases an den beiden Elektroden sind bereits für N, O, Ar bekannt; Vf. beobachtete bei H Verstärkung der roten Linie an der positiven Seite u. Abschwächung

der grünen bis fast zur Unsichtbarkeit, an der negativen kehrte sich dies Verhältnis um. Zum Teil schreibt er diese Verschiedenheit den abweichenden Eigenschaften positiv u. negativ geladener Atome zu. Hierin nicht die alleinige Ursache zu suchen, dazu sieht Vf. sich veranlaßt durch die Erscheinung, daß bei Umschaltung des Stromes die Erscheinung sich nur allmählich umkehrt. An Cl wurden keine verschiedenen Spektren beobachtet, obwohl dieselben nach den Angaben SCHUSTER's zu erwarten waren. Vf. sucht den Grund zu diesem Mißerfolg seiner Verss. in ungeeignetem Verhältnis zwischen Gasdruck u. Ladungsintensität. Eine Mischung gleicher Volume H und Cl im Dunkeln zwischen Elektroden einer starken, doch keine Entladung herbeiführenden Potentialdifferenz während 16 Stdn. ausgesetzt, zeigte keine Scheidung der Elemente nach den betreffenden Polen hin. Moleküle eines Gases werden demnach von einer Kraft, welche sie in einer Richtung fortzubewegen strebt, nicht beeinflußt, sobald sie in der Nähe eines elektrisch geladenen Körpers befindlich. Hiermit stimmt der folgende Vers. überein: Zwei durch ein Kapillarrohr, in welchem ein Tropfen H_2SO_4 sich befand, verbundene, mit Cl gefüllte Kugeln, jede Kugel eine Elektrode enthaltend, ließen bei 1200 Volt Potentialdifferenz keine Verschiebung der H_2SO_4 erkennen; es fand also keine Veränderung der Gasspannung statt. (Ztschr. Elektrotechn. u. Elektrochemie **1895**. 308—12.) SCHMITZ-DUMONT.

F. Garelli (mitgeteilt von **G. Ciamician**), *Über den Einfluß der chemischen Konstitution organischer Stoffe auf ihre Fähigkeit, feste Lösungen zu bilden. II.* (Forts. zu **94**. I. 453.) In Naphtalin giebt Cumaron eine zu geringe Depression und ebenso Diphenylenoxyd und β-Naphtachinolin in Phenanthren, während Phenantrolin in demselben Lösungsmittel normale Depression giebt. Die Depression von α-α-Dithienyl in Diphenyl ist etwas zu klein, die von Metanikotin in demselben Lösungsmittel normal. Durch den Eintritt von Seitenketten wird die anomale Depression cyklischer Stoffe in einer Lsg. derselben in dem cyklischen Grundstoff oft aufgehoben. Verwendet man aber als Lösungsmittel den Grundstoff mit analoger Seitenkette, so tritt die Anomalie wieder hervor. So geben Pyrrol und Thiophen in p-Xylol normale, α-α-Dimethylpyrrol und α-α-Dimethylthiophen aber zu kleine Depressionen. Dasselbe gilt für α-Acetylpyrrol, n-Acetylpyrrol und Acetothienon in Acetophenon, in welchem Lösungsmittel Naphtalin, Anilin, Brombenzol, Aceton, Benzoës., Salicyls. und Nitrobenzol die normale Molekulardepression von 56,5 geben. Auch α-Carbopyrrols. und α-Thiophens. erniedrigen den E. der Benzoës. abnorm, Brenzschleims. aber normal, so daß hier die früher aufgestellte Regel eine Ausnahme hat. Von den Oxy- und Amidobenzoëss. zeigen die p-Verbb. in Benzoës. normale, die m- und o-Verbb. abnorme Depression. Analog verhalten sich die Dioxybenzole in Phenol, dessen E. Hydrochinon normal erniedrigt, Resorcin und Brenzkatechin zu wenig. In Resorcinlsg. erniedrigen Hydrochinon und Brenzkatechin normal. Maleïnanhydrid erniedrigt K. von Succinanhydrid zu wenig. Dagegen findet bei offenen Ketten keine abnorme Depression statt, wenn ein um zwei Wasserstoffatome ärmerer Körper sich in dem hydrierten Derivat löst, oder wenn das Umgekehrte stattfindet. So ist die Depression von Öls. in Stearins., von Butters. in Krotons., von Dihydroapiol und Apiol in Isapiol, sowie von Isokrotons. in Krotons. normal. Die Vff. bestreiten, wie sie BECKMANN gegenüber hervorheben, daß sie nur für chemisch analoge Stoffe die Möglichkeit des Zusammenkrystallisierens angenommen hätten. Die Vff. haben nur gezeigt, daß ähnlich konstituierte Körper häufig zusammenkrystallisieren. (Z. Physik. Chem. **18**. 51—60. 11/10. Bologna.) BODLÄNDER.

Richard Löwenherz, *Die Schmelzpunktserniedrigung des Glaubersalzes durch Zusatz von Fremdkörpern.* Es wurde die Molekulardepression des Glaubersalzes durch Zusatz von Fremdkörpern nach der Methode von BECKMANN bestimmt. Die Konstante betrug, als Nichtelektrolyte (Harnstoff, Glykokoll, Traubenzucker, Form-

amid und Glycerin) angewandt wurden, übereinstimmend 32,6. Denselben Wert erhielt man, als Natriumsalze (NaCl, Na_2CO_3, Na_2CrO_4, $Na_2S_2O_3$, Na_3PO_4) angewandt wurden. Es wird in diesem Falle wegen der reichlichen Ggw. von Natriumionen aus dem Glaubersalz die elektrolytische Dissociation der zugesetzten Salze nahe gleich Null gemacht. Es ist hierdurch gleichzeitig ein neuer Beweis dafür geliefert, daſs dem *Natriumpersulfat* die Formel $Na_2S_2O_8$ zukommt. *Trinatriumphosphat* liefert, trotzdem eine starke hydrolytische Spaltung desselben zu erwarten war, nur um 15% zu hohe Werte. Bei Zusatz von Sulfaten (K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, Li_2SO_4) war die Depression (ca. 68) doppelt so groſs als die berechnete. Es liegt dies daran, daſs z. B. das Kaliumsulfat zunächst in Ionen K und KSO_4 zerfällt, eine Dissociation, die durch die Ggw. der SO_4 oder $NaSO_4$-Ionen des Glaubersalzes nicht beeinfluſst werden kann. Werden ungleichionige Salze zugesetzt z. B., KCl, KNO_3, $K_2Cr_2O_4$, K_2CO_3, so finden doppelte Umsetzungen mit dem Natriumsulfat statt, durch welche die Anzahl der Moleküle oder Ionen in der Lsg. vermehrt, die Depression also gesteigert wird.

Es sollte im Anschluſs an die Arbeit von GOLDSCHMIDT (S. 146) festgestellt werden, ob der maximale Natriumsulfatgehalt einer Lsg. von Glaubersalz in einer 12%igen Harnstofflsg. bei derselben Temperatur erreicht wird, bei welcher ein Gemisch von Natriumsulfat, dem die gleiche Menge Harnstoff beigemengt ist, schmilzt. Es ergab sich in der That, daſs die durch Kurvenzeichnung ermittelte Temperatur der maximalen Löslichkeit, resp. des Schnittpunktes der Löslichkeitskurven von Glaubersalz und Natriumsulfatanhydrid bei 29,35° liegt, während der Schmelzpunkt 29,26° betrug. Die Löslichkeit des Glaubersalzes wird durch Zusatz von Harnstoff erhöht, die Löslichkeit des Anhydrids des Natriumsulfats wird erniedrigt. — Die oben experimentell gefundene Konstante der Schmelzpunktserniedrigung des Glaubersalzes wurde theoretisch einmal aus der Schmelzwärme und sodann aus der Tension der Lsgg. berechnet; es wurde im ersten Falle der Wert 36, im zweiten der Wert 33,8 berechnet, während der experimentell gefundene Wert 32,6 ist. (Z. Physik. Chem. **18**. 70—90. 11/10. Amsterdam.) BODL.

O. Lehmann, *Über das Zusammenflieſsen und Ausheilen flieſsend weicher Krystalle.* Beobachtet man die Krystallisation des Kaliumoleats aus A. u. Mkr., so erkennt man, daſs die oft verzerrten Krystalle doppeltbrechend sind und anscheinend dem quadratischen System angehören. Die sehr weichen Krystalle verwachsen häufig bei der zufälligen oder künstlich herbeigeführten Berührung zu einem vollständig homogenen Krystall, indem die vor der Verwachsung optisch verschieden orientierten Individuen gleiche Orientierung annehmen; es geschieht dies, indem sich ein an einem gröſseren Krystall anstoſsendes Individuum so lange mit groſser Geschwindigkeit um die Berührungsstelle dreht, bis Parallelstellung erfolgt. Zerquetscht man durch Druck auf das Deckglas einen gröſseren Krystall, so nehmen die kleinen Fragmente nach kurzer Zeit wieder symmetrische Gestalt an. Dieses Ausheilen, welches bei starren Krystallen nur mit Hilfe des Lösungsmittels erfolgt, findet bei den zähflüssigen Krystallen der Ölseife direkt durch die Oberflächenspannung statt. Der letzteren teilweise entgegen wirkt die Kraft, welche die parallele Orientierung der Moleküle herbeiführt und dadurch die Ausbildung zur Kugel verhindert. (Z. Physik. Chem. **18**. 91—96. 11/10. Karlsruhe.) BODLÄNDER.

Arthur A. Noyes, *Beitrag zur Kenntnis der Gesetze der Geschwindigkeit von polymolekularen Reaktionen.* Zur Entscheidung der Frage, ob die Ordnung einer polymolekularen Rk. abhängt von der Zahl der mit einander reagierenden Moleküle oder von der Zahl der an der Rk. teilnehmenden Substanzen ist es von Wichtigkeit, festzustellen, ob es Rkk. von dritter Ordnung giebt, wenn nur zwei Stoffe, aber mit mehr als 2 Mol. auf einander reagieren. Die Ordnung einer Rk. läſst sich nach zwei Verf. feststellen. Bei dem einen prüft man die berechneten Konstanten der ver-

schiedenen Ordnungen in bezug auf ihre Veränderlichkeit während des Verlaufes der fortschreitenden Rk., also innerhalb jeder einzelnen Versuchsreihe. Bei dem anderen Verf. stellt man mehrere Versuchsreihen mit ungleichen anfänglichen Konzentrationen an und vergleicht die jedesmal auf eine bestimmte Stufe der Rk. bezogenen Konstanten der verschiedenen Ordnungen bei den unabhängigen Versuchsreihen mit einander. Zuverlässig ist nur die zweite Methode, weil hierbei die Störungen durch den Einfluſs der Reaktionsprodd. auf die Geschwindigkeit der Rk. verschwinden.

Die *Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Wasserstoffsuperoxyd* in Ggw. von SS. ist von MAGNANINI untersucht worden. Die nach dem ersten Verf. ermittelten Konstanten sind wirklich nahe konstant für eine Rk. dritter Ordnung. Nach dem anderen Verf. aber ergiebt sich aus den Verss. von MAGNANINI, daſs nur die Konstanten zweiter Ordnung sich nicht beim Wechsel der Konzentration ändern, daſs also die Rk. zwischen Jodwasserstoff und Wasserstoffsuperoxyd eine solche zweiter Ordnung ist. Das gleiche Ergebnis folgt aus Verss., die W. O. SCOTT über dieselbe Rk. ausgeführt hat. Hier giebt das erste Verf. annähernde Konstanz sowohl der Ausdrücke zweiter als der dritter Ordnung, das zweite Verf. aber nur für die Konstanten zweiter Ordnung. Auch bei der Rk. zwischen Jodwasserstoff u. Broms. ergiebt sich aus Verss. von MAGNANINI und aus den auf Veranlassung des Vfs. ausgeführten Verss. von SCOTT, daſs das erste Verf. unzuverlässige Werte liefert, und daſs nach dem zweiten Verf. der Berechnung unzweideutig folgt, daſs die Rk. zwischen Jodwasserstoff und Bromsäure eine der zweiten Ordnung ist. Die *Zers. des Kaliumhypojodids* erfolgt, wie aus den Verss. von SCHWICKER hervorgeht, bei Ggw. eines Überschusses von Jod so, daſs die Rk. als eine solche erster Ordnung betrachtet werden, muſs. Bei Ggw. eines Überschusses von Ätzkali scheint die Rk. eine solche zweiter oder dritter Ordnung zu sein; die Konstanten sind aber so unregelmäſsig, daſs diese Verss. nichts zur Entscheidung der Frage beitragen.

Ein Beweis dafür, daſs Rkk. dritter Ordnung vorliegen, ist nur von VAN'T HOFF für die Umwandlung der Cyans. und von dem Vf. für die Rk. zwischen Eisenchlorid und Zinnchlorür (**95**. I. 872) erbracht worden. Dieser Beweis genügt, um die Richtigkeit der von VAN'T HOFF ausgesprochenen theoretischen Auffassung des Vorgangs zu bestätigen. Die Rkk., die dieser Auffassung zu widersprechen scheinen, müssen demnach entsprechend gedeutet werden, und dies kann für die Rk. zwischen Jodwasserstoff und Wasserstoffsuperoxyd wie folgt geschehen:

$$HJ + H_2O_2 = HJO + H_2O$$
$$HJO + HJ = H_2O + J_2.$$

Die Rk. zwischen Jodwasserstoff und Brom verläuft wahrscheinlich in folgenden Stadien:

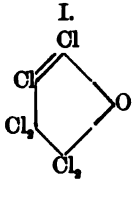
$$HJ + HBrO_3 = HBrO_2 + HJO$$
$$HJ + HBrO_2 = HBrO + HJO$$
$$HJ + HBrO = HJO + HBr$$
$$3(HJO + HJ) = H_2O + J_2.$$

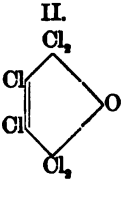
Hierbei erfolgen sämtliche Rkk. auſser der ersten momentan. Nach dieser Auffassung sind beide Rkk. bimolekular, also von zweiter Ordnung. (Z. Physik. Chem. **18**. 118—32. 11/10. Boston.) BODLÄNDER.

Margaret E. Maltby, *Methode zur Bestimmung groſser elektrolytischer Widerstände.* Die von der Verfasserin angewandte Methode ist eine Umkehrung des von NERNST angegebenen Verfahrens zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten. Das wichtigste an der Methode ist, daſs konstante Vergleichswiderstände von sehr kleiner elektrostatischer Kapazität und ohne merkliche Selbsinduktion angewandt werden, u. —

dafs diese Widerstände in Form einer WHEATSTONE'schen Brücke angeordnet werden, so dafs nicht die Veränderlichkeit eines Mefsinstrumentes in Betracht zu ziehen ist. Die Widerstandsbestimmung erfolgt durch Substitution in einem Zweige einer aus vier elektrolytischen Widerständen gebildeten WHEATSTONE'schen Brücke, wobei die von elektrostatischer Einw. herrührende Störung durch Kompensation vermittels zweier Kondensatoren von variabler Kapazität eliminiert wird. Die elektrolytischen Vergleichswiderstände wurden aus einer Lsg. von Mannit und Bors. dargestellt, der zur Kompensation des negativen Temperaturkoeffizienten etwas Chlorkalium zugesetzt wurde. Um durch den Widerstand in einem Zweige der Brücke den Widerstand der untersuchten Fl. kompensieren zu können, wird eine Elektrode in dem U-förmigen Vergleichswiderstand durch eine mit Trommelablesung versehene Schraube von der anderen Elektrode mehr oder weniger entfernt. Es liefsen sich nach der vorgeschlagenen Methode Messungen der Leitfähigkeit sehr verd. Essigsäurelsgg. ausführen, die für die OSTWALD'sche Konstante sehr gut übereinstimmende Werte gaben. Auch die Leitfähigkeit von Lsgg. von HCl in Ä. wurde bei verschiedenen Temperaturen bis über die kritische Temperatur des Ä. hinaus (197°) in zugeschmolzenen Röhren bestimmt. Es zeigte sich, dafs auch der Dampf oberhalb der kritischen Temperatur leitet, und dafs seine Leitfähigkeit etwa $^1/_{25}$ von der der Fl. bei Zimmertemperatur ist. (Z. Physik. Chem. **18**. 133—58. 11/10. Göttingen. Lab. von NERNST.) BODLÄNDER.

F. W. Küster, *Über den Verlauf einer umkehrbaren Reaktion erster Ordnung in homogenen Systemen.* Gemeinsam mit ZINCKE hat der Vf. (**90**. II. 432) gezeigt, dafs sich *Hexachlor-α-keto-R-penten*, Formel I., und *Hexachlor-α-keto-γ-R-penten*, Formel II., im zugeschmolzenen Rohr bei höherer Temperatur ohne Bildung von Nebenprodd. ineinander umwandeln. Es liegt also hier eine umkehrbare Rk. erster Ordnung vor; da die Geschwindigkeit einer solchen noch nicht festgestellt ist, unternahm der Vf. die Untersuchung. Die Keto-R-pentene wurden nach einer verbesserten Darstellungsmethode aus Chlor u. Brenzkatechin gewonnen. Die Bestimmung der beiden Isomeren neben einander stützte sich auf die Thatsache, dafs nur die β-Verb. in alkoh. Lsg. ein unl. Anilid, $C_5Cl_3O.NH.C_6H_5$, giebt, während die γ-Verb. unverändert in Lsg. bleibt. Es zeigte sich bei den Bemühungen, die bei 28° schm. β-Verb. zu reinigen, dafs die Schmelze bei starker Unterkühlung Krystalle einer bei 8° schm. physikalisch-isomeren Modifikation giebt; die Fl., welche durch Schmelzen der Modifikation von 8° erhalten wird, erstarrt nach einiger Zeit von selbst unter Bildung der Modifikation von F. 28°. Man kann aus derselben unter 8° abgekühlten Fl. durch Einführen von Krystallkeimen der einen oder der anderen Art nach Belieben die Modifikation von F. 8° oder von F. 28° gewinnen.

I. 

II. 

Die Umwandlung der β-Verb. in das Isomere erfolgte durch Erhitzung derselben auf 210,5° im Nitrobenzoldampf. Beim schnellen Abkühlen der M. blieb das einmal erreichte Mischungsverhältnis beider Modifikationen unbegrenzt lange bestehen. Die Umwandlung der β-Verb. in die γ-Verb. erfolgt anfänglich nahe proportional der Zeit. Es ergab sich aus den Verss. eine ziemlich gute Konstanz des theoretisch für umkehrbare Rkk. erster Ordnung berechneten Ausdrucks:

$$\frac{1}{t} \cdot \log \frac{1}{1 - \left(1 + \frac{c^1}{c}\right) x},$$

wo t die Zeit, x den Bruchteil der umgewandelten Substanz und $\frac{c^1}{c}$ das Verhält-

nis der Umwandlungsgeschwindigkeiten beider Isomeren, resp. den schliefslich erreichten Gleichgewichtszustand ausdrückt. Letzterer tritt bei der gewählten Versuchstemperatur ein, wenn 0,386 Teile der γ- mit 0,614 Teilen der β-Verb. gemischt sind. Derselbe Gleichgewichtszustand wird in kürzerer Zeit erreicht, wenn von der γ-Verb. ausgegangen wird. Indessen sind die nach obigem Ausdruck berechneten Zahlen in diesem Falle durchaus nicht konstant, und der schliefslich erreichte Wert, welcher nach der Theorie ebenso grofs sein müfste, wie bei der Umwandlung der β-Verb., ist mehr als dreimal so grofs als jener. Der Grund ist wahrscheinlich darin zu suchen, dafs die γ-Verb. leicht durch atmosphärischen Wasserdampf zers. wird, und dafs der hierbei entstehende Chlorwasserstoff die Umwandlung erheblich beschleunigt. Dafs letzteres der Fall ist, wurde experimentell bestätigt. — Durch eine Temperaturerhöhung von nur 27° (237,75°, K. des p-Nitrotoluols) wurden die Umwandlungsgeschwindigkeiten auf das zehnfache vermehrt, der Gleichgewichtszustand aber blieb nahezu erhalten. Noch rascher erfolgt die Umwandlung bei 300,5° im α-Naphtylamindampf, hierbei entstehen schliefslich 46% der γ-Verb. neben 54% der β-Verb. — Eine ähnliche Umlagerung, die der Tolandibromide ineinander, hat J. Wislicenus 1890 studiert; es traten bei derselben aber beträchtliche Verschiedenheiten in den Umwandlungsgeschwindigkeiten beider Isomeren hervor, die wahrscheinlich durch Verunreinigungen des einen Ausgangsmaterials bedingt waren. (Z. Physik. Chem. **18**. 161—79. 11/10. Marburg.) Bodländer.

W. Louguinine, *Untersuchung über die latente Verdampfungswärme der Ketone, der Fettreihe, des Oktans, des Dekans und von zwei Estern der Kohlensäure.* Die Forts. der früheren Unterss. (**94**. II. 915 u. 1030) hat sich verzögert, da für die zu untersuchenden Verbb. erst die spezifische Wärme bestimmt werden mufste. Die Details dieser Verss. sollen später mitgeteilt werden, vorläufig giebt Vf. an, dafs die Substanzen bis auf eine Temperatur nahe dem K. gebracht wurden und dann automatisch in ein Kalorimeter, welches W. von ca. 20° enthielt, fielen. Da der Barometerstand nicht einheitlich war, so wurde der K. korrigiert u. für 760 mm angegeben.

	K_{760}.	Verdampfungswärme	$\frac{M \cdot S}{T}$
Dipropylketon	143,90	75,94 Cal.	20,76
Methylbutylketon . . .	127,61	82,91 „	20,70
Diäthylketon	102,46	90,54 „	20,74
Methylisopropylketon . .	94,04	88,67 „	20,78
Methyläthylketon	79,54	103,44 „	21,13
Dekan	159,45	60,83 „	19,98
Normaloktan	124,9	70,92 „	20,32
Kohlensäurediäthylester .	126,28	72,8 „	21,53
Kohlensäuredimethylester .	90,30	87,87 „	21,76

Vf. glaubt, aus den bisherigen Resultaten von Berthelot, Ogier, Schiff u. Louguinine folgende Schlüsse ziehen zu können.

1. Für jede der bis jetzt unters. Gruppen (die beiden ersten Fettss., Fettsäureester, aromat. KW-stoffe, Alkohole, die zwei gesättigten KW-stoffe der Fettreihe, Fettketone u. Kohlensäureester, ist der Wert von $\frac{M \cdot S}{T}$ (Trouton) konstant. 2. Der Wert wechselt in beträchtlicher Weise (26,5—19,8) für die verschiedenen Substanzgruppen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 556—58. [21/10.*].) Hesse.

Anorganische Chemie.

A. Martens, *F. Osmond's Methode für die mikrographische Analyse des gekohlten Eisens.* Es sind von **F. Osmond** (Bull. Soc. d'Enc. 1895) Anleitungen zur mikroskopischen Unters. des gekohlten Eisens veröffentlicht worden, die der größten Beachtung wert erscheinen. OSMOND wendet drei Methoden zur Unterscheidung der Gefügeelemente des Eisens an. Das Reliefpolieren erfolgt mit Polierrot auf einer weichen, elastischen Unterlage, wobei die härteren Elemente stärker hervortreten. Bei dem Ätzpolieren bedient man sich eines Extraktes aus Süßholzwurzel in kaltem W., der nach der Filtration acht Tage aufbewahrt wird u. sich dabei zersetzt. Vermengt man ihn mit Wiener Kalk und benutzt ihn auf einer Pergamentunterlage zum Polieren, so werden gewisse Elemente des Eisens gefärbt und dadurch von den übrigen unterschieden. Beim Ätzen entfernt man das Relief und die Farben der beiden anderen Methoden durch Polierrot auf nicht elastischer Unterlage, trägt etwas Jodtinktur auf, läßt dieselbe bis zur Entfärbung einwirken, wäscht mit A. u. wiederholt eventuell das Ätzen.

OSMOND unterscheidet fünf Bestandteile des Eisens nach ihrem Verhalten gegen die drei Untersuchungsmethoden. *Ferrit* nennt OSMOND das reine Eisen, welches immer ungefärbt bleibt und sich beim Polieren körnt. Andere Bestandteile sind der *Cementit*, welcher wahrscheinlich dem Eisencarbid, Fe_3C, entspricht und sich durch große Härte auszeichnet, ferner der *Sorbit*, der durch charakteristische Färbung ausgezeichnet ist, perlmutterartigen Glanz besitzt und vielleicht Härtungskohle ist, die sich bei der Auflösung nach der MÜLLER'schen Methode löst und die Salpetersäure schwach färbt, und außerdem noch *Troostit* und *Martensit*. Der Martensit bildet sich beim Abschrecken und ist durch einen faserigen Bau charakterisiert; er färbt sich beim Ätzpolieren gelblich u. wird auch durch Jodtinktur gefärbt. Troostit wird beim Ätzpolieren und durch Jodtinktur gefärbt. Er ist ein Begleiter des Martensits, während der Sorbit den Cementit begleitet. Die chemische Natur des Troostits ist noch nicht festgestellt. (Stahl u. Eisen **15**. 954—57. 15/10.) BODLÄNDER.

G. Tolomei, *Über die Oxydation des Eisens u. Stahls.* Wird Eisen in ruhigem Zustande unter Einw. von Luft oder Wasserdampf gehalten oder auf Temperaturen unter 500° erhitzt oder endlich in W. getaucht, so bildet sich nicht magnetisches Eisenhydroxyd. Wird es aber oft Schwingungen (wie z. B. die Eisenbahngeleise, Telegraphendrähte etc.) oder hohen Temperaturen (über 500°) in feuchter Luft oder in einem Strome Wasserdampf ausgesetzt oder im Sauerstoff entzündet oder als Anode in W., durch welches ein starker elektrischer Strom geleitet wird, getaucht, so bildet sich magnetisches Eisenoxyd. (Rivista scient. ind. **1895**. 143; Chem.-*Ztg.* Rep. 289.) MEYER.

Hg. Frey, *Eine neue Bildungsweise von Nickelkohlenoxyd.* Oxalsäurediäthylester wird durch Einw. von Natrium unter Bildung von Kohlenoxyd zerlegt:

$$C_2O_4(C_2H_5)_2 = CO + CO_3(C_2H_5)_2.$$

Läßt man diese Rk. in Ggw. von Nickelchlorür oder -bromür vor sich gehen, so bildet sich *Nickelcarbonyl*. Man übergießt in einem Kolben völlig trockenes, fein gepulvertes $NiCl_2$ oder $NiBr_2$ mit Lg. und fügt dann Natrium in Schrotform hinzu. Auf den Kolben setzt man einen Tropftrichter und ein schräg aufsteigendes Rohr, welches in einer Entfernung von ca. 30—40 cm wieder senkrecht nach unten gebogen ist und in eine gekühlte Vorlage mündet, welche andererseits mit einem Gasableitungsrohr versehen ist. Man erwärmt im Wasserbad auf 90° und läßt den Oxalester aus dem Tropftrichter zufließen. Es entwickelt sich Kohlenoxyd, dem etwas Nickel-

carbonyl beigemengt ist, wie die grüngesäumte Flamme zeigt, mit der das Gas brennt, sowie der glänzende Metallspiegel, welcher sich beim Erhitzen der Ableitungsröhre abscheidet. In der Vorlageflüssigkeit bleibt etwas Nickelcarbonyl gelöst, welches man bei 60° austreiben kann. Bei höherer Temperatur scheidet sich pulverförmiges Nickel ab. Andere Metallcarbonylverbb. konnten auf analogem Wege nicht erhalten werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2512—14. 28/10. [12/10.] Leipzig.) MEYER.

Georg Kassner, *Untersuchungen über die Orthoplumbate der Erdalkalien* (II). (Forts. v. **94**. II. 727). Wenn man das Calciumorthoplumbat, $Ca_2PbO_4 + 4H_2O$, längere Zeit in einem mit Asbestpfropfen lose verschlossenen Röhrchen auf 240—250° erhitzt, so geht dasselbe unter Abspaltung von W. in *Calciummetaplumbat* u. $Ca(OH)_2$ über: $Ca_2PbO_4 + 4H_2O = CaPbO_3 + Ca(OH)_2 + 3H_2O$. Bei höheren Temperaturen (500° u. mehr) geben Metaplumbat u. $Ca(OH)_2$ wieder o-Plumbat. Das braune m-Plumbat nimmt beim Stehen mit W. 2 Mol. auf u. wird dabei hell-zimmtbraun. Das abgeschiedene $Ca(OH)_2$ zeigte Doppelbrechung. — Das gelblichgrüne Calciumdiplumbat, CaH_2PbO_4 (2 Mol.), verliert bei ca. 310° 1 Mol. H_2O u. kondensiert sich zu gelblichem *Calciumtetraplumbat*, $Ca_2H_2Pb_4O_{11}$, welches bei ca. 400° 1 Mol. H_2O abgiebt u. dann eine aschgraubraune Farbe annimmt; im letzteren Falle sind wahrscheinlich wieder mehrere Moleküle zusammengetreten $(Ca_2Pb_4O_{10})_X$. Auch die aus dem Diplumbat mit SS. erhaltenen schwärzlichen Körper dürften Salze von komplexeren SS. sein. (Arch. der Pharm. **233**. 501—7. 25/9. [7/7.] Münster. Pharm. chem. Inst. d. Akad.) v. SODEN.

B. Grützner u. **M. Höhnel**, *Zur Kenntnis der Metaplumbate der Erdalkalien. Calciummetaplumbat*, $CaPbO_3$, wird erhalten, indem man fein gepulvertes Calciumorthoplumbat mit W. anrührt und mit Natriumsuperoxyd in kleinen Portionen versetzt, bis eine Probe des Breies mit W. einen rein weifsen Nd. giebt. Derselbe wird mit W. gut gewaschen, geschlämmt u. im Exsikkator getrocknet u. besteht aus einem weifsen, u. Mikr. krystallinischen Pulver. Das Prod. entwickelt mit HCl Cl, mit konz. H_2SO_4 O u. scheidet beim Kochen mit verd. Essigs. oder H_2SO_4, sowie HNO_3 alles Pb als PbO_2 ab. Behufs quantit. Bestimmung wird das m-Plumbat mit überschüss. Essigs. erwärmt u. H_2S eingeleitet; das ausgeschiedene und gewaschene PbS wird als $PbSO_4$, das Ca als Oxalat, resp. Oxyd bestimmt, während das Krystallw. durch Erhitzen der Verb. im O-Strome u. direkte Wägung des verflüchtigten W. im $CaCl_2$-Rohr ermittelt wird. Während ein durch starkes Glühen dargest. o-Plumbat von Ätzalkali-Laugen nicht angegriffen wird, liefert ein bei mäfsiger Rotglut gewonnenes Prod. mit h. KOH-Lauge leicht m-Plumbat. *Silbermetaplumbat*, Ag_2PbO_3, entsteht durch Digerieren von fein gebeuteltem, mit W. angeschlämmtem Calcium-m-plumbat mit überschüssiger $AgNO_3$-Lsg. Das ursprünglich weifse Pulver wird bald sammetschwarz u. krystallinisch u. besteht nach dem Auswaschen u. Trocknen bei 120° C. aus einem Ag_2O-haltigen Silbermetaplumbat der Formel $(Ag_2PbO_3)_4Ag_2O$, welchem durch Digerieren mit 5%igem NH_3 das Ag_2O entzogen werden kann. Die graue Verb. Ag_2PbO_3 giebt mit HCl erwärmt unter Cl-Entw. quantitativ AgCl. — Die Sr- und Ba-m-Plumbate lassen sich auf diesem Wege nicht rein darstellen; $Ba(OH)_2$ u. $Sr(OH)_2$ gaben mit PbO_2 unter Zusatz von Lauge weifse Ndd. von Plumbaten, welche jedoch nicht gereinigt werden konnten. (Arch. der Pharm. **233**. 512—21. 25/9. [27/7.] Breslau. Pharm. Univ.-Inst.) v. SODEN.

Raoult Varet, *Untersuchungen über die Verbindungen des Cyanquecksilbers mit den Jodiden.* Vf. giebt eine Reihe von Bildungsgleichungen von Jodcyaniden, welche den früher (S. 591 u. 708) angegebenen Chlorcyaniden u. Bromcyaniden entsprechen. Zum Unterschied von diesen Verbindungsreihen geben die Lsgg. der Jodcyanide bei Zusatz von Kaliumpikrat sofort die rote Färbung, u. die Lsgg. bläuen Lackmuspapier.

Hieraus folgt, dafs die Lagg. Salze vom Typus $HgCN_2$, MCN_2HgJ_2 enthalten, während bei den Chloriden ausschliefslich sich nur die Doppelsalze $HgCN_2.MCl_2$ und bei den Bromiden nur eine geringe Menge der Salze $Hg(CN)_2.M(CN_2)HgBr_2$ sich bilden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 499—501. [7/10.*].) Hanss.

Raoult Varet, *Über die Wechselzersetzung zwischen Quecksilbercyanid und Salzen der Alkalien und alkalischen Erden.* Die Resultate, welche Vf. mit den Jodcyaniden erhalten hat, haben ihn veranlafst, dieselben Unterss. auch auf die l. Salze der Alkali- u. Erdalkalimetalle auszudehnen. Es wurde gefunden, dafs die Fluride, Chloride, Sulfate, Nitrate, Carbonate, Acetate u. Pikrate dieser Metalle mit Quecksilbercyanid nicht eine Wechselzersetzung eingehen. Die Bromide verhalten sich im allgemeinen ähnlich, doch findet ein geringer Austausch von Basen u. SS. statt. In den Jodiden bilden sich wesentlich die Tripelsalze $Hg(CN)_2M(CN)_2HgJ_2$. Mit den Sulfiden findet vollkommene Wechselzersetzung statt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 501—2. [7/10.*].) Hanss.

W. Ostwald, *Über rotes und gelbes Quecksilberoxyd.* (Nach Verss. von Th. **Mark**.) Varet fand, dafs rotes u. gelbes Quecksilberoxyd beim Auflösen in Ba gleiche Wärmeentwicklung geben. Das würde zu dem Schlusse führen, dafs die beiden Formen des Quecksilberoxyds nicht isomer, sondern identisch sind, da sie gleichen Energieinhalt besitzen. Es bliebe, wenn trotzdem Isomerie bestände, noch die Möglichkeit, dafs die freien Energien der beiden Arten des Quecksilberoxyds verschieden sind. Dafs das nicht der Fall ist, geht aus Bestimmungen der elektromotorischen Kraft einer Kette: Quecksilber, rotes Oxyd, Kalilauge, gelbes Oxyd, Quecksilber hervor; die elektromotorische Kraft ist jedenfalls kleiner, als 0,001 Volt. Auch die Löslichkeit beider Arten des Quecksilberoxyds in Lagg. von Bromkalium, Jodkalium und Natriumthiosulfat ist die gleiche, so dafs anzunehmen ist, dafs sowohl die gesamte, als die freie Energie beider Arten die gleiche ist, die beiden Arten also identisch sind. Die Farbenunterschiede sind etwa dieselben wie die des Kaliumbichromats in Krystallen und als Pulver. (Z. Physik. Chem. 159—60. 11/10. Leipzig.) Bodländer.

Otto Förster, *Über Einwirkung von Thiosinnamin auf Quecksilberjodid in Gegenwart von Ammoniak.* Durch Vermischen einer Lag. von Senföl in ammoniak. A., also einer ammoniakal. Thiosinnaminlsg. mit einer Jodquecksilber-Jodkaliumlsg. entsteht ein anfangs citronengelber, später orangegelber Nd., der durch Einfluß des Lichtes mit der Zeit, auf Zusatz von Cyankalium aber sofort schwarz wird. (Bild. von Quecksilbersulfid.) Derselbe hat die Zus. $2HgS.HgJ_2.NH_3$. (Chem.-Ztg. 1895. 19/10. Dahme. Landwirtschaftl. Versuchsst.) Mylius.

Ernst Cohen, *Die Löslichkeit der Silberhalogensalze in verschiedenen Lösungsmitteln und ein dabei auftretendes Gleichgewicht.* Erste Abhandlung. Behandelt man *Natrium-* oder *Ammoniumthiosulfatlösungen* mit der nach der Gleichung:

$$3Na_2S_2O_3 + 2AgCl = (AgS_2O_3Na)_2.Na_2S_2O_3 + 2NaCl$$

berechneten Menge Chlorsilber, so geht alles Chlorsilber in Lag. unter Bildung des angegebenen Doppelsalzes. Schüttelt man die Lag. dieses Doppelsalzes aber mit überschüssigem Chlorsilber, so wird das ll. Doppelsalz unter Bildung eines anderen wl. Salzes im Sinne der folgenden Gleichung zersetzt:

$$2(AgS_2O_3Na)_2.Na_2S_2O_3 + 2AgCl = 3(AgS_2O_3Na)_2 + 2NaCl.$$

Analog verhält sich Chlorsilber gegen Lagg. von *Cyankalium*. Es wird dazu eine Lag. von Cyankalium zunächst genau die nach der Gleichung:

$$2KCN + AgCl = Ag(CN)_2K + KCl$$

berechnete Menge Chlorsilber gelöst. Schüttelt man aber die Lsg. von Kaliumsilbercyanid mit Chlorsilber, so fällt nach der Gleichung:

$$Ag(CN)_2K + AgCl = 2AgCN + KCl$$

unl. Cyansilber aus. Andererseits reagiert aber das entbundene Chlorkalium mit Cyansilber unter Umkehrung dieser Gleichung. Diese Rkk. erfolgen schon bei gewöhnlicher Temperatur. Der Vf. will die hierbei auftretenden Gleichgewichte unters. (Z. Physik. Chem. **18**. 61—69. 11/10. Amsterdam.) BODLÄNDER.

R. Engel, *Über die Einwirkung der Salzsäure auf Kupfer.* In einer Reihe von Gasentwickelungskolben wurden Kupferspäne mit Salzsäure verschiedener Kons. übergossen, der entwickelte H aufgefangen u. die Fll. nach 6 u. nach 18 Monaten unters. Vf. schliefst aus seinen Verss. folgendes: 1. Zersetzung der HCl durch Cu findet nur statt, wenn die S. ungefähr D. 1,083 hat (ungefähr $HCl + 10H_2O$). — 2. Die Einw. wird sehr langsam, wenn die Fl. mit Kupferchlorür gesättigt ist. Der Gehalt der Lsgg. an Kupferchlorür wechselt sehr mit der Temperatur. Es kam daher manchmal vor, dafs die Wasserstoffentwickelung 2—3 Wochen aussetzte u. bei Erhöhung der Temperatur wieder von neuem begann. Während des gröfsten Teiles des Jahres war am Versuchsort eine Temperatur von 15—16°, nur während der sehr warmen Zeit wurde 19° erreicht. — 3. Die Analyse der Fll. bei 15—16° ergab folgendes Resultat (ausgedrückt in tausendstel Mol. HCl u. CuCl in 10 ccm Lsg.):

	D.	HCl	CuCl
I.	—	48,8	6,1
II.	1,19	54,4	7,4
III.	1,27	68,9	10,8
IV.	1,29	75,0	12,8
V.	1,38	92,0	16,0

Aus diesen Angaben läfst sich eine Löslichkeitskurve von Kupferchlorür in Salzs. zeichnen. — 4. Beim Einleiten von gasförmiger HCl in W. in Ggw. von Cu u. CuCl findet lebhafte Rk. statt. Wasserfreie HCl wird also durch Kupfer immer zersetzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 528—30. [14/10.*].) HESSE.

Georges Charpy, *Über die mechanischen Eigenschaften der Legierungen von Kupfer und Zink.* Der Widerstand einer Legierung hängt nicht nur von der chem. Zus., sondern auch von der Art und Weise der Bearbeitung derselben ab. Vf. hat eine Reihe von Legierungen von Cu und Zn von verschiedenen Zus. (0—50% Zn) unters. Diese Legierungen wurden durch Walzen u. Hämmern nach dem Gieſsen gehärtet, bis sie fast ohne Deformation zerrissen werden konnten. Die so gehärteten Proben wurden dann ausgeglüht in Temperaturen von 50 zu 50° aufsteigend bis zum Schmelzen. Von diesen Legierungen wurden in den verschiedenen Stadien des Ausglühens Probestäbe von 8 qmm Durchschnitt u. 90 mm Länge auf Zugfestigkeit, u. Cylinder von 13 mm Höhe u. 8 mm Durchmesser auf Druckfestigkeit geprüft. Aus seinen Verss. zieht Vf. folgende Schlüsse. 1. Für rohe, gegossene Metalle hängt der Widerstand von der Temperatur des Gusses u. der Schnelligkeit der Abkühlung ab, sie vermehrt sich, wenn sich die Gufstemperatur dem F. nähert, u. wenn die Gufsform so eingerichtet ist, dafs der Gufs schnell fest wird. — 2. Die Skala der Temperatur des Ausglühens teilt Vf. in vier Zonen ein. In der ersten Zone (Vf. nennt sie zone de non-recuit) findet keine Verminderung der mechanischen Eigenschaften statt, letztere sind dieselben, wie sie nach dem Härten waren. Für Kupfer geht diese Zone bis 350° u. vermindert sich graduell mit der Vermehrung des Zn-Gehaltes. Die zweite Zone (zone de recuit variable). Es findet eine Veränderung der mechanischen Eigenschaften beständig mit dem Wachsen der Temperatur statt. Für alle Tem-

peraturen der dritten Zone (zone de recuit constant) ist die durch das Ausglühen bemerkte Veränderung der mechanischen Eigenschaften die gleiche. Diese Zone reicht von 400—1000°. Für Kupfer vermindert sie sich mit dem zunehmenden Gehalt von Zink. In diesen drei ersten Zonen bewirkt das Glühen eine Verminderung des Widerstandes u. eine Vermehrung der Verlängerung vor dem Bruch. Bei hohen Temperaturen, in der Nähe des F., findet häufig eine Verschlechterung des Metalls statt, es wird verbrannt. Die Ausdehnung dieser letzten Zone hängt von der Ggw. von Verunreinigungen der Metalle ab.

Zum Vergleich der verschiedenen Legierungen giebt Vf. folgende Tabelle an. In derselben sind nur die Versuchsresultate für die vollständig ausgeglühten Legierungen (zone de recuit constant) angegeben. Der Widerstand gegen den Bruch durch Ziehen wächst mit dem Gehalt an Zink, hat bei 43% Zink ein Maximum u. fällt von da ab schnell.

Zus. des Metalls		Gehärtet		Vollständig ausgeglüht	
Cu	Zn	Bruchbelastung	Verlängerung	Bruchbelastung	Verlängerung
100	0	34 kg	0	21 kg	33%
90	10	37 „	0	24 „	37 „
80	20	42 „	0	25 „	42 „
70	30	50 „	0	31 „	66 „
60	40	57 „	0	37 „	39 „
50	50	10 „	0	9 „	2 „

(C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 494—96. [7/10.*].) HESSE.

Physiologische Chemie.

Otto v. Fürth, *Über die Eiweifskörper des Muskelplasmas.* Die Darst. des Muskelplasmas geschah im allgemeinen nach den von KÜHNE und HALLIBURTON angewandten Verf. Als Versuchstiere dienten hauptsächlich Kaninchen, in einzelnen Fällen Hunde, Fische und Frösche. Bei der Darst. des Muskelplasmas wurde bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet, nicht, wie KÜHNE als notwendig bezeichnet, bei Temperaturen unter 0°, nachdem Vf. sich überzeugt hatte, dafs das unter Anwendung des Kälteverf. bereitete Plasma sich nicht anders als das bei gewöhnlicher Temperatur bereitete verhielt.

I. Das Paramyosinogen HALLIBURTON's. Die Darst. geschah aus Muskelplasma, das frei von Myogenfibrin (s. u.) war oder durch Erhitzen auf 40° gemacht war, erstens durch Dialyse, wobei entsprechend HALLIBURTON's Angaben das Paramyosinogen sich ausscheidet, zweitens durch fraktionierte Fällung in 23%ig. Ammonsulfatlsg. In letzterem Falle wurde der entstandene Nd. in physiologischer Kochsalzlsg. aufgeschwemmt, filtriert und das Filtrat wieder mit Ammonsulfat auf 23% versetzt. Das Paramyosinogen zeigt folgende Eigenschaften: Eine klare Lsg. desselben trübt sich beim Stehen und setzt einen flockigen Nd., koaguliertes Eiweifs, ab, den Vf. *Myosinfibrin* nennt. Es ist in Lsgg. von Neutralsalzen l., soweit es nicht in das Myosinfibrin übergegangen ist, wird aber durch konz. Lsgg. derselben gefällt, so von 28%ig. Ammonsulfatlsg. vollständig. Eine *Lsg. von Paramyosinogen* trübt sich bei schnellem Erhitzen zwischen 44 und 47° und giebt *zwischen 47 und 50° einen Nd.* Essigs. sowie Mineralss. fällen es, ebenso Kohlens. Natronlauge führt es in ll. Alkalialbuminat über, das durch Chlorammonium nicht gefällt wird. Durch A. wird es gefällt und unter A. bei längerem Verweilen unl.

II. Das Myosinogen HALLIBURTON's. Die Darst. geschieht aus albuminfreiem Muskelplasma, aus dem das Paramyosinogen durch Dialyse, der Rest desselben durch Erwärmen auf 52° gefällt wird. Ferner durch Versetzung albuminfreien

Muskelplasmas mit Ammonsulfat bis zum Gehalte von 29,1%, Auswaschen mit Ammonsulfatlsg., Lösen des entstandenen Nd. und Erhitzen der Lsg. auf 40°. Das Filtrat ist eine salzhaltige Lsg. von Myosinogen. Eigenschaften: Es koaguliert zwischen 55 und 65°, ist durch Diffusion nicht fällbar, fällt durch Ammonsulfat bei einer Konzentration von 26—27%, durch Sättigen mit Chlornatrium oder Magnesiumsulfat nur unvollständig. Durch Minerals. und Essigs. ist es bei Ggw. von Salzen fällbar, im Überschufs des Fällungsmittels ll. Kohlensäure fällt es ebenfalls nur bei Ggw. von Salzen. Aus einer Lsg. in Natronlauge wird es als Alkalialbuminat durch Chlorammonium gefällt. Durch A. wird es leicht niedergeschlagen und langsam unter A. unl. Von den Salzen der Schwermetalle wird es nur bei Ggw. von Salzen gefällt. Pepsinsalzs. verdaut es völlig. Die Analyse gab folgende Werte:

C = 52,7%, H = 6,9%, N = 16,2%, S = 1,03%, Asche = 0,45%.

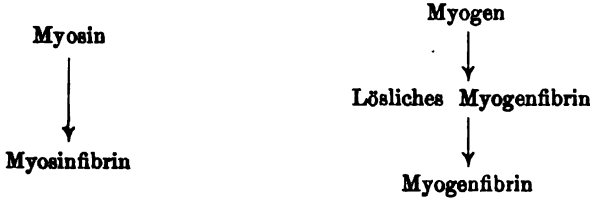
Vf. hält das Myosinogen für identisch mit dem Kalialbuminat KÜHNE's, jedoch für einen Eiweifskörper sui generis.

III. Die spontan gerinnenden Bestandteile des Muskelplasmas. Sowohl das Paramyosinogen als das Myosinogen gehen schon bei gewöhnlicher Temperatur spontan in fibrinähnliche, unl. Modifikationen, das Myosin- und *Myogenfibrin* über; bei der Bildung des letzteren entsteht auch *l. Myogenfibrin*, welches zwischen 30 und 40° koaguliert. Die Reindarstellung der l. Modifikation gelang nicht. Während es sich im Plasma aus Froschmuskeln regelmäfsig fand, fehlte es oft ganz in dem aus Kaninchenmuskeln dargestellten.

IV. Die übrigen Eiweifskörper des Muskelplasmas. Verf. findet in Übereinstimmung mit den Angaben HALLIBURTON's nur wenig Albumin im Muskelplasma. *Das Myoglobulin Halliburton's hält er für identisch mit dem Myosinogen.* In dem Muskelplasma der Fische wurde ein neuer Eiweifskörper, das *Myoproteïd*, gefunden. Zur Darst. wird u. a. die durch Extraktion des Muskelbreies mit physiologischer Kochsalzlsg. erhaltene Fl. mit Essigs. schwach angesäuert, 10 Minuten gekocht und filtriert. Aus dem Filtrate wird durch Sättigen mit Ammonsulfat das Myoproteïd gefällt, mit Ammonsulfatlsg. gewaschen und in W. gel. Es giebt die Eiweifsrkk., enthält keine nennenswerte Menge Phosphor, aber Schwefel, wird durch Pepsinsalzs. rasch verdaut. Durch Kochen mit 10%ig. Salzs. während 5—10 Stdn. wird keine reduzierende Substanz abgespalten. Essigs., Salzs., Salpeters. fällen und lösen im Überschufs auf; Ammoniumchlorid fällt aus der natronalk. Lsg. keinen Nd. Ammonsulfat fällt erst bei einer Konzentration von 35% vollständig.

V. Die quantitativen Verhältnisse der Eiweifskörper des Muskelplasmas. Aus den Annäherungsbestimmungen ergiebt sich für Kaninchenplasma, dafs die Menge des präformierten l. Myogenfibrins unter 1% des Gesamteiweifses beträgt, und das Verhältnis des Paramyosinogens zum Myosinogen etwa 1 : 3 bis 1 : 4 ist. Der Gehalt an Paramyosinogen beträgt ungefähr 20% der Gesamteiweifsmenge.

Vf. kommt zu dem Schlusse, dafs das Paramyosinogen HALLIBURTON's identisch mit KÜHNE's Myosin ist, und will letzteren Namen beibehalten. Das Myosinogen führt seinen Namen mit Unrecht, weil es kein echtes Myosin liefert. Es wird für dieses der Name *Myogen* vorgeschlagen. Die spontane Gerinnung des Muskelplasmas vollzieht sich nach folgendem Schema:



Arch. exp. Path. u. Pharmak. **36**. 231—74. 18/10. [Juli.] Prag. Pharmakologisches Institut d. deutschen Univ.) SIEGFRIED.

F. Röhmann und **J. Lappe**, *Über die Laktase des Dünndarms.* Nachdem schon festgestellt war, daſs sowohl der Rohrzucker als auch die Maltose bei ihrer Resorption im Darme durch Fermente (Invertin, Maltase) gespalten werden, zeigen nun die Verss. der Vff., daſs sich die Umwandlung des Milchzuckers durch die Schleimhaut des Dünndarms mit Leichtigkeit qualitativ und quantitativ verfolgen läſst. Hierzu waren auch W. PANTZ und J. VOGEL nach, daſs der Dünndarm eines neugeborenen Kindes aus Milchzucker Glucose bildete. Vff. stellten die Verss. mit dem in einen Brei verwandelten Dünndarm vom Kalb, Rind, jungem u. ausgewachsenem Hunde an, indem gewogene Mengen desselben mit 1%ig. Milchzuckerlag. unter Zusatz von Thymol und Fluornatrium bei 30° mehrere Stunden digeriert oder die Milchzuckerlsg. mit Extrakten der Darmschleimhaut versetzt wurden. Mit Ausnahme des Vers. beim Rinde schieden sich dann stets beim Erhitzen mit salzs. Phenylhydrazin und Natriumacetat Glykosazonkrystalle aus. Durch A. aus der Schleimhaut erhaltene Niederschläge bewirkten ebenfalls die betr. Spaltung. Die Zunahme der Reduktion betrug beim jungen Hund nach 6 Std. 13%, nach 24 Std. 27%; sie war beim Kalbe und erwachsenen Hund geringer, beim Rind nahezu gleich Null. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2506—7. 28/10. [12/8.] Breslau. Physiol. Inst.) WACHTER.

M. Gréhant, *Über die Giftigkeit des Acetylens.* Es wurden mehrere Mischungen von 20, 40 und 79% Acetylen mit Luft und Sauerstoff, von letzterem stets 20,8%, gemacht u. die verschiedenen Mischungen von Versuchstieren einatmen gelassen. Es ergab sich, daſs das Acetylen bei Mischungen zwischen 40 und 79% giftig ist. Im Blut der Versuchstiere wurde der Gehalt an Acetylen bestimmt. Bei Anwendung der 20%igen Mischung enthielten 100 ccm Blut 10 ccm Acetylen, bei der 40%igen 20 ccm. Vergleichsverss. mit Leuchtgas ergaben, daſs letzteres viel giftiger ist, als das Acetylen. — Zu diesen Versuchen macht **Berthelot** die Mitteilung, daſs er vor 30 Jahren gleichfalls Experimente über die Giftigkeit des Acetylens angestellt habe, welche ergaben, daſs Mischungen von Luft mit einigen Prozenten Acetylen nicht besonders schädlich auf die Versuchstiere (Sperlinge) einwirkten. Die von GRÉHANT beobachtete Giftigkeit des Acetylens bei groſsen Dosen ist sicher auf die Fähigkeit des Acetylens, sich mit den Blutkörperchen zu verbinden, zurückzuführen. Die Giftigkeit ist unstreitig gröſser, wenn das Acetylen auf anderem Wege, als aus Calciumcarbid, wie GRÉHANT es gethan hat, dargestellt wird. Es ist dann die gröſsere Giftigkeit auf Verunreinigungen (Kohlenoxyd, Cyanwasserstoff) zurückzuführen. — **Moissan** macht einige Zusätze zu den Verss. von GRÉHANT. Er hat beobachtet, daſs reines Acetylen, welches er aus reinem krystallisierten Calciumcarbid dargestellt und verflüssigt hatte, einen sehr angenehmen äth. Geruch besaſs. Er hat von demselben mehrmals eine geringe Menge ohne Belästigung eingeatmet. Wenn das Calciumcarbid mit unreiner Kohle u. unreinem Kalk dargestellt wird, so enthält es Calciumphosphid und -sulfid. Das mit diesem unreinen Calciumcarbid gewonnene Acetylen hat alsdann einen sehr schlechten Geruch. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 564 bis 566. [21/10.*] Lab. d. allgem. Physiol. d. Mesums d. Naturgeschichte.) HESSE.

Rudolf Rosemann, *Über die Giftigkeit des Acetylens.* Das aus Calciumcarbid von der Fabrik in Neuhausen dargestellte Acetylen enthielt etwas Phosphorwasserstoff und Schwefelwasserstoff. Sowohl dieses unreine als gereinigtes Acetylen wurde auf seine Giftigkeit durch Versuche an Kaninchen und Katzen geprüft, nachdem vorher festgestellt war, daſs es entgegen den Angaben früherer Autoren den Blutfarbstoff nicht verändert. Es ergab sich, daſs Acetylen bei weitem nicht so giftig ist als Leuchtgas. Die Tiere wurden nach Einatmen anfangs schläfrig, erst bei lang dauerndem Einatmen verfielen sie in Narkose. Einige erbrachen sich. Die Atmung war

anfangs normal, wurde dann sehr langsam und tief. Im späteren Verlauf trat Dyspnoe ein. Die Giftigkeit des Acetylens scheint auf Wirkung auf das Nervensystem zu beruhen. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **36**. 178—96. 18/10. Greifswald. Pharmakologisches Institut.) SIEGFRIED.

Antonio Curci, *Experimentaluntersuchungen über die biologische Wirksamkeit des Thalliums.* (Forts. von S. 838.) Vf. studiert die Einw. des Thalliums auf die Zirkulationsorgane und verwendet Thallosulfat sowie Thallocarbonat. Aus Experimenten an Fröschen ergiebt sich, daſs chronologisch die erste Einw. des Thalliums das Herz betrifft, welches rasch langsamer schlägt u. dann stehen bleibt; erst später erscheinen die Phänomene allgemeiner Depression als Folge des gehemmten Blutkreislaufs. Aus Experimenten an Hunden zieht Vf. den Schluſs, daſs das Thallium den arteriellen Druck stark vermehrt und den Puls verlangsamt, die sphygmographische Linie ist denen, welche man mit den Alkalien (K, Ru, Cl, Na) erhält, sehr ähnlich. Auch wenn durch starke Curarisierung das Herznervensystem u. die Vasomotoren gelähmt sind, bringt das Thallium eine Erhöhung des Blutdruckes hervor, ähnlich dem Kalium. (Forts. folgt.) (Annali Chim. Farm. **22**. 441—49. 15/10. Catania. Lab. f. experim. Pharmakol. d. Univ.) FROMM.

Arthur Hauser, *Beiträge zur Kenntnis von der Phosphorwirkung.* Zum Verständnisse der Phosphorwirkung wurde der Einfluſs des Phosphors auf Fäulnis und Gärung, auf Oxydation und Verdauung untersucht. Es ergab sich, daſs Phosphor die Fäulnis und Gärung nicht hemmte, daſs er also kein Protoplasmagift wie Chinin und die Antiseptica ist. Ebenso störte er nicht die Verdauung durch Pepsin, noch verringerte er die Oxydation von Salicylaldehyd und Benzylalkohol im Blute, welches durch eine überlebende Schweinslunge geleitet wurde. Hingegen wurde die Synthese der Hippurs. in der Niere aus Glykokoll und benzoësaurem Natrium herabgesetzt. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **36**. 165—78. 18/10. Straſsburg. Pharmakologisches Institut.) SIEGFRIED.

C. Binz, *Die Oxydation der arsenigen Säure durch Organsäfte.* Die Versuche des Vf. zeigen, daſs arsenige Säure, in Natriumcarbonat bei schwach alk. Rk. gel., sowohl im Darm von Kaninchen als durch den Brei der frischen Milz und Leber zum Teil zu Arsens. oxydiert wird. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **36**. 275—84 18/10. Bonn. Pharmakolog. Institut.) SIEGFRIED.

H. Dreser, *Zur Pharmakologie des Bromäthyls.* Die Beobachtung, daſs Tiere u. Menschen nach Bromäthylnarkose anderen Tages Vergiftungserscheinungen zeigten, brachte Vf. zu der Vermutung, daſs im Körper Bromäthyl oder aus diesem entstehende, gebromte Prodd. zurückgehalten würden. Thatsächlich konnte er sowohl im Harne mit Bromäthyl narkotisierter Menschen als Kaninchen bemerkenswerte Mengen Brom nachweisen (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **36**. 285—92. 18/10. Bonn. Pharmakolog. Institut.) SIEGFRIED.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

E. van Ermengem, *Sterilisation der Wässer durch Ozon.* Durch verschiedene Verss. ist die keimtötende Kraft des Ozons bereits festgestellt worden (**92**. I. 860), doch ist man im speziellen bei der Wassersterilisation durch Ozon noch zu keinem definitiven Resultat gelangt. Besonders war Fluſswasser mit einem hohen Gehalt an organ. Stoffen durch Ozonisierung nicht völlig keimfrei zu machen. Die vom Baron TINDAL in Holland gegründete „Comp. générale pour la fabrication de l'ozon" hat in Oudshoorn (bei Leyden) ein Laboratorium errichtet und daselbst Verss. zur Er-

zeugung gröfserer Mengen von Ozon und die Anwendung desselben zum Keimfreimachen von stark verunreinigten Wässern mit Erfolg ausgeführt. Vf. selbst hat das Verf. nachgeprüft und dazu das stark verunreinigte Wasser des „alten Rheines" bei Oudshoorn verwendet. Diese Untersuchungen werden in der vorliegenden Arbeit beschrieben.

Das W. des genannten Flusses läfst sich durch die Sandfiltration nicht in dem Grade reinigen, dafs man das Filtrat als einwandfreies Trinkw. zulassen kann. Die Behandlung des Rohwassers durch Ozon nach dem Verf., wie es in Oudshoorn ausgeführt wird, soll nicht nur die Keime vernichten, sondern auch die äufseren, physikal. Eigenschaften dieses W. in einer Weise verändern, dafs es hygienisch durchaus nicht beanstandet werden kann. Es wurden namentlich die widerstandsfähigeren pathogenen Keime sicher abgetötet. Vf. bediente sich, um die Sterilität des ozonisierten W. nachzuweisen, neben dem Plattenverf. in Petri'schen Schälchen, bezw. in platten Fläschchen auch noch des fl. Nährbodens, den er nach der Impfung mit der Wasserprobe bei 37° C. hielt, und an dem er aus der eingetretenen Trübung, bezw. Weiterzüchtung das Vorhandensein, bezw. die entwickelten Arten der Mikroorganismen feststellen konnte.

Die ersten Versuchsreihen bei 4 Minuten langer Dauer der Ozonisierung fielen nicht so günstig aus, als erwartet wurde. Unter 40 Proben wurden dabei nur 16 sterile Prodd. erzeugt; es blieben am Leben die sporenhaltigen Bakterien von der Art des Subtilis und Ramosus, sowie eine Bazillenspezies, welche sehr kleine weifsliche Kolonien bildete. Besser war der Effekt, als die Ozonisierung auf 7—8 Minuten verlängert wurde. Das benutzte Wasserquantum betrug 57 l, die Zahl der in einem Kubikzentimeter befindlichen Mikroben 1270, die Oxydierbarkeit des W. entsprach 40 mg $KMnO_4$ im Liter, die Ozonkonzentration 3,94 mg im Liter u. die Leistung an sterilisiertem W. 2 l pro Minute. Unter 17 Proben waren 16 sterilisiert gefunden worden. Des weiteren wurde ein gröfserer Apparat benutzt, der sich aus drei Steingutcylindern von 70 cm Durchmesser u. 3 m Höhe zusammensetzte u. ca. 50 l W. in der Minute liefern konnte. Die Zahl der Keime in diesem W. vor der Behandlung mit Ozon betrug 1130 im Liter, seine Oxydierbarkeit 40 mg $KMnO_4$, die Dauer der Behandlung mit der ozonisierten (3,4 mg im Liter enthaltenden) Luft ca. 30 Min. Unter 24 Proben waren 17 vollständig steril befunden worden; die in den anderen Proben gefundenen Keime bestanden wieder aus sporenhaltigen Arten, besonders dem Bac. Ramosus u. Subtilis, deren Sporen bekanntlich auch erst durch sehr lange Einw. von 100° h. Wasserdämpfen abgetötet werden. Ähnlich waren die Resultate, als anstatt des filtrierten Wassers vom „alten Rhein", das rohe W. desselben mit fast 40 000 Keimen im Kubikzentimeter verwendet wurde, u. als das W. mit Bacterium coli, das an Resistenz die Typhus- u. Cholerakeime übertrifft, reichlich verunreinigt worden war. Meist erwiesen sich die angelegten Kulturaussaaten mit solchem W. als keimfrei.

In chem. Beziehung zeigte es sich, dafs durch die Behandlung mit Ozon der Abdampfrückstand, die Chloride, das Ammoniak gar nicht, die Nitrate nur in geringem Mafse, dagegen aber die Oxydierbarkeit fast um 50% vermindert wurde; das Albuminoid-NH_3 erfuhr eine sehr geringe Zunahme. Vf. schreibt der Verminderung der Oxydierbarkeit eine grofse Bedeutung zu, weil er glaubt, dafs dadurch gerade die nach seiner Meinung als bedenklich anzusehenden Stoffwechselprodd. der Wasserbakterien (diese Prodd. sind aber durch die neueren Forschungen als für die Wasserbeurteilung irrelevant zu betrachten) getroffen werden, da durch Roux festgestellt ist, dafs das Tetanusgift durch ozonhaltige Luft unwirksam wird. Wichtiger noch mufs es uns erscheinen, dafs das vor der Behandlung gelbe u. trübe Flufswasser nach der Berührung mit Ozon nur farblos u. klar, u. dafs auch der dumpfe Geschmack u. Geruch daraus verschwunden war. Fremde Bestandteile, die den Genufs solchen W.

beeinflussen könnten, wie gröfsere Mengen Nitrite, Wasserstoffsuperoxyd, waren nach der Ozonbehandlung nicht nachweisbar.

An diese Verss. knüpft Vf. folgende Schlufsfolgerungen: a. Die Ozonisation von Flufsw., das stark mit organ. Substanzen pflanzlicher Art verunreinigt und durch humöse Stoffe gefärbt ist, bewirkt eine bedeutende Verbesserung in seinen physikal. Eigenschaften desselben. — b. Die reinigende Wirk. des Ozons, die sich in einer Änderung der verschiedenen chem. Bestandteile äufsert, besonders in einer beträchtlichen Verminderung der oxydabeln Substanzen, erstreckt sich auf die Toxine u. die verschiedenen Stoffwechselprodd. der Mikroben. Ein durch Schmutzgraben, Fäulnisstoffe u. dgl. verunreinigtes Wasser kann durch die Behandlung mit Ozon unschädlich gemacht werden. — c. Offene Wasserläufe, selbst wenn sie sehr bakterienreich sind u. widerstandsfähige Mikroorganismen besitzen, sind sicher zu sterilisieren; die Dauer der Ozonisierung u. die Konzentration des Ozons, die hierzu erforderlich sind, schwanken je nach der Stärke der Verunreinigung. — d. Es ist zweifellos, dafs das in Oudshoorn angewandte grofse Wasserquantitäten steril zu machen vermag, u. dafs dasselbe sich regelmäfsig u. unbegrenzt lange in Betrieb erhalten läfst.

Schliefslich beschreibt Vf. den Vorgang der Ozonisation der Luft, bezw. die zur Sterilisation des W. angewendeten Apparate. Die Erzeugung der grofsen Mengen Ozon geschah mittels einer von SCHNELLER erdachten Vorrichtung, der zwischen dem Ozonisator und Stromumschalter Zellen von Glycerin oder von festen Körpern einschaltete; in zweiter Linie wurde für eine Aufhebung der Dielektrizität zwischen den Polen, selbst des Ozonisators, Sorge getragen. Man erzeugt durch diese Anordnung in Oudshoorn Ströme bis 50 000 Volts, u. eine Maschine, die 100 000 Volts hervorruft, ist bereits im Bau begriffen. Während der Ozonisierung wird die Luft künstlich stark abgekühlt. Als Elektrizitätserzeuger dient ein gewöhnlicher Brush für Wechselströme. Die Ozonisatoren haben nachstehende Einrichtung: Die positive Elektrode besteht aus einer Reihe feiner Gewebe von Platin oder Kupfer, die parallel zueinander angeordnet sind; der Strom verteilt sich darauf, nachdem er den Widerstandsapparat, für jedes Gewebe, eine Glycerinzelle, durchlaufen hat. Die negative Elektrode, die mit dem Boden verbunden ist, ist ohne weiteres mit der Kammer für die Luft in Berührung. Der Apparat befindet sich in einem Eisbehälter, bezw. in stark abgekühlter Luft (bis — 25° C.). Die zu ozonisierende Luft wird zuerst durch $CaCl_2$, dann durch H_2SO_4 getrocknet u. durch Filter vom Staub befreit u. tritt dann erst von einem Ozonisator zum anderen durch enge Röhren, welche die Kasten durchziehen. Zwischen den Trockenvorrichtungen u. den Ozonisatoren kann man noch einen Gasometer einschalten. Die Ozonisatoren werden gewöhnlich zu 5—6 nebeneinander verbunden. Die stark mit Ozon beladene Luft wird mittels Pumpen in die Sterilisatoren gesaugt; von den letzteren existieren bis jetzt zwei Modelle. Die zuerst gebauten bestehen aus Sandsteincylindern, die innen mit Glasur versehen sind u. zu 3—4 miteinander verbunden werden. In ihnen zirkuliert das W. mit einer gegebenen Geschwindigkeit; an ihrem Boden strömt durch ein siebförmig durchbohrtes Metallstück die ozonisierte Luft in äufserst fein verteilten Blasen ein. Die Dauer der Ozonisierung kann nach Belieben reguliert werden. — Die zweite, neuere Form der Ozonisatoren besteht aus einem grofsen Behälter, in den man die ozonisierte Luft in der nämlichen Zeit eintreten läfst, wie das zu einem Staubregen verteilte, zu ozonisierende W. Für praktische Zwecke scheint die zweite Art den Vorzug zu verdienen. Das W. fliefst nach der Behandlung mit Ozon in ein Reservoir. (Ausz. a. einem Ber. an den Minist. f. Ackerb. etc. in Belgien vom 30/7. 1895; Ann. Inst. Pasteur. **9**. 673—709. Lab. f. Hyg. u. Bakt. d. Univ. Gent.) PROSKAUER.

Alex. von Asbóth, *Der Einfluſs des Donauwasserstandes auf die Zusammensetzung von Preſsburger Brunnenwasser*. Vf. hat ein Brunnenwasser von Preſsburg

bei niedrigstem und höchstem Wasserstande der Donau analysiert. Der Brunnen liegt ca. 100 m weit von dem linken Ufer des Stromes.

Bei niedrigstem Wasserstande wurden in 1 l Brunnenwasser gefunden:

$Fe_2O_3.Al_2O_3$	0,0050 g	SiO_2	0,0150 g
CaO	0,2200 g	CO_2 gebunden	0,2465 g
MgO	0,0775 g	$N_2O_3.N_2O_5$	Spuren
Alkali in Na_2O ausgedrückt	0,1658 g	NH_3	—
Cl	0,1360 g	Organische Substanzen	Spuren
SO_3	0,0768 g		

Der Gesamtrückstand des W. betrug 0,9200 g.

Bei höchstem Wasserstand der Donau enthielt das betreffende W. in 1 l:

$Fe_2O_3.Al_2O_3$	0,0100 g	SiO_2	0,0065 g
CaO	0,1360 g	CO_2 gebunden	0,1570 g
MgO	0,0436 g	$N_2O_3.N_2O_5$	Spuren
Alkali in Na_2O ausgedrückt	0,0816 g	NH_3	—
Cl	0,0490 g	Organische Substanzen	Spuren
SO_3	0,0446 g		

Der Gesamtrückstand des W. betrug 0,5200 g.

Bei hohem Wasserstande sind also die Bestandteile des W. auf die Hälfte verringert. (Chem.-Ztg. **19**. 1832. 9/10.) MEYER.

Alois Lode, *Die Gewinnung von keimfreiem Trinkwasser durch Zusatz von Chlorkalk (Verfahren von Traube).* Vf. hat das TRAUBE'sche Verfahren (**94**. I. 688) ebenso wie BASSENGE (S. 898) einer Nachprüfung mit pathogenen Organismen unterworfen, indem Bakterien oder Sporenaufschwemmungen, meist in Reinkulturen, gemessenen Mengen dest. W. zugesetzt wurden, in welche vorher so viel von einer filtrierten Chlorkalklsg. von stets ermitteltem Gehalte an wirksamem Chlor gebracht wurde, daſs der Gehalt des W. an Chlor einen bestimmten Prozentsatz betrug. Die Prüfung der mit Chlorkalk behandelten Wässer auf die Ggw. noch lebender pathogener Keime geschah, ähnlich wie es BASSENGE that, in flüssigen Nährböden. Die ersten Verss. wurden mit dem Bact. coli angestellt; der Nachweis desselben geschah durch Überimpfen einer Probe des desinfizierten W. in einen mit Lackmuslsg. versetzten Nährboden, der aus 200 ccm Fleischwasser (aus 1 Tl. Fleisch und 2 Tln. W. bereitet), 22,5 g Milchzucker, 5 g Pepton und etwa 40 ccm einer wss. Lackmuslsg. im Liter bestand und mit Natronlauge neutral gemacht war. Bereits innerhalb 18 Stunden konnte an der Säurebildung die Anwesenheit noch lebensfähiger Keime des Bact. coli erkannt werden. Es zeigte sich hierbei, daſs 1 mg wirksames Chlor pro Liter W. nur ausnahmsweise eine Abtötung aller Colonbakterien herbeigeführt hatte; in einem Falle war auch nach 24 Stdn. völlige Keimfreiheit nicht erreicht worden, obwohl die Zahl der Keime nach $^1/_2$ Stde. um mehr als die Hälfte abgenommen hatte. Nach 48 Stdn. u. 6 Tagen war in allen Fällen Keimfreiheit eingetreten. Bei 2 mg Chlor pro Liter war nach 2 Stdn. die Sterilisation bewirkt; bei 3 mg Chlor im Liter erfolgte einmal nach 30 Min. verspätetes Wachstum in der Nährlsg., bei 4 mg war schon nach 10 Min. unter sechs Fällen Keimfreiheit vorhanden, und nur in einem Falle wurde noch nach $^1/_2$ Stde. eine Vegetation beobachtet. Bei 5 mg Chlor waren stets nach 2 Min., bei 8 mg im Liter nach der gleichen Zeit alle Keime vernichtet. Es hatte mithin die vierfache Menge des von TRAUBE fixierten Chlorgehaltes noch nicht genügt, um innerhalb der von der Praxis gewünschten Zeit das W. keimfrei zu machen (vergl. BASSENGE l. c.). Um sicher zu gehen, müſste man destilliertem oder an organischen Keimen sehr armem W. etwa die zehnfache Dosis an wirksamem Chlor beimischen.

Günstiger fielen die Verss. mit Typhusbacillen aus, die durch 1 mg Chlor im Liter nach 40 Min., bei 8 mg im Liter nach 8 Min. getötet waren. — Für Cholerabacillen kann die Sterilisierung des damit infizierten W. bei einem Gehalte von 4 mg Chlor im Liter nach 10 Min. als sicher angesehen werden. Es sind ferner noch Verss. mit Milzbrandsporen, die für Trinkwasser eigentlich eine sehr untergeordnete Bedeutung besitzen, ausgeführt worden, die zeigen, dafs bei einer 50 000-mal gröfseren Dosis Chlor, als TRAUBE angiebt, die Abtötung dieser Sporen erst in 20 Min. und bei einer 15 000-fachen Menge erst nach 1 Stde. erfolgt.

Alle diese Verss. wurden, um den Einfluſs der organischen Substanzen des W. auszuschalten, mit destilliertem W. angestellt. Mit natürlichen und mit künstlich verunreinigten WW. stellen sich die Bedingungen der Sterilisation noch ungünstiger, denn hier hängt u. a. die dazu notwendige Chlormenge von dem Gehalte des W. an organischen Substanzen ab. Hier zeigte sich die von TRAUBE angenommene Chlormenge von 1 mg im Liter völlig unzulänglich, und zwar selbst dann, wenn man die Einwirkungsdauer auf 24 Stdn. ausdehnte. Es steht daher fest, dafs die angegebene Menge viel zu klein ist und etwa um das 30-fache erhöht werden mufs, wofür man die Zeitdauer der Einw. erheblich, und zwar auf 10 Min. abkürzen kann.

Vf. hält die schwere Benetzbarkeit des Chlorkalks bei dem Verf. für störend, was sich aber bei den von BASSENGE angestellten Verss. nicht gezeigt hatte. Man vermeidet dies entweder durch Zerreiben der Chlorkalkprobe mit etwas W., wobei nur ein praktisch vernachlässigbarer Verlust an Chlor entsteht, oder indem man das pro Liter bestimmte Chlor mit einer kleinen Menge (0,25 g) Citronens. in Freiheit setzt u. das Gemenge von Chlorkalk und S. schnell in das zu sterilisierende W. bringt. Das Verf. würde sich also folgendermafsen gestalten: Es würde z. B. im Felde W. in gröfseren (10 bis 20 l.) Mengen in sog. Wassereimern herbeigeschafft werden, dem die entsprechende Menge Chlorkalk, im Rührlöffel mit wenig W. angerieben, zugesetzt wird, oder man verteilt die im stark gehöhlten Rührlöffel abgemessene Menge Chlorkalk mit Citronens., nach dem Verreiben mit wenig W. in dem keimfrei zu machenden W. Der Chlorkalk, sowie event. die Citronens. befinden sich in verschieden gefärbten Ceratpapieren in einer am besten mit Gummiring verschliefsbaren Glas- oder Blechbüchse. Nach 10 Min., während welcher Zeit die Probe einige Male leicht gemischt wird, fügt man das zweite, resp. dritte Pulver, Natriumsulfit enthaltend, hinzu. Das W. wird dann durch Flanell oder ein ergiebiges Asbestfilter (KUHN'sche Filter) filtriert. (Arch. Hyg. **24**. 236—64. Hyg. Inst. Wien.) PROSKAUER.

Max Rubner, *Das Wärmeleitungsvermögen der Grundstoffe unserer Kleider.* Nach einer kritischen Einleitung über die bisherigen Unterss. bezüglich des Wärmeleitungsvermögens der Kleiderstoffe u. nach einer Klarstellung des Begriffes „Wärmeleitungsvermögen" stellt der Vf. noch kritische Betrachtuugen über die hygienischen Methoden an. Vf. wollte durch seine Verss. erweisen, ob die Grundstoffe unserer Kleidung ein von der Luft verschiedenes Leitungsvermögen haben oder nicht; falls sich dies nicht erweisen liefs, ob spezifische Unterschiede vorhanden sind. Die erste Gruppe der Beobachtungen umfafst diejenigen mit dem STEFAN'schen Kalorimeter, die zweite die mittels eines vom Vf. konstruierten Durchströmungsapparates, die dritte Bestimmungen mittels der Thermosäule. Die Ergebnisse der Messung mit seinem u. dem STEFAN'schen Kalorimeter führen Vf. zur Aufstellung folgender Fundamentalsätze über das Leitungsvermögen: 1. Die zur Herstellung der menschlichen Bekleidung verwendeten Grundstoffe sind alle erheblich bessere Wärmeleiter, als die Luft. — 2. Die einzelnen Grundstoffe besitzen ein spezifisches Leitungsvermögen. Zur Beurteilung einer Kleidung ist die Kenntnis der quantitativen Verhältnisse der Grundsubstanzen notwendig. (Die Reihenfolge im Leitungsvermögen ist die, dafs Wolle der schlechteste Leiter war, dann folgte Seide als besserer, und der beste Wärme-

leiter ist Baumwolle u. Leinen.) — 3. Das Wärmeleitungsvermögen eines Gewebes hängt aufser von der Grundsubstanz von den Mengungsverhältnissen zwischen Luft und Grundstoff ab. Letzteres findet einen Ausdruck in D. der Kleidungsstoffe; die Änderungen des Leitungsvermögens gehen letzterem proportional. D. der Kleidung stellt sich nach den vorliegenden Verss. als eine zur Beurteilung des Wärmeleitungsvermögens ungemein wichtige Eigenschaft dar; zusammen mit der Dicke der Stoffe bestimmte die D. fast einzig u. allein das Wärmehaltungsvermögen. — 4. Das spezifische Wärmeleitungsvermögen einer Luftgrundstoffmischung kann durch Änderungen der Dichte eines Gemenges nachteilig beeinflufst werden; die Dicke der Stoffe kann bestehende Differenzen im Leitungsvermögen der Grundstoffe überkompensieren. (Arch. Hyg. **24**. 265—345. Hygien. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Max Rubner, *Das Wärmeleitungsvermögen der Gewebe unserer Kleidung.* Bezüglich der „Faserordnung in Geweben" kam Vf. zu dem Gesetze, dafs jedenfalls ein Unterschied im Wärmeleitungsvermögen besteht, je nachdem man einen Hohlraum mit Stoffen füllt, welche nach allen Richtungen des Raumes sich verteilen, oder welche hauptsächlich in Ebenen, die zu den Wärme abgebenden Stoffen parallel liegen, geordnet sind. Nachdem so das Vorhandensein erheblicher Differenzen erwiesen, ergab sich von selbst die Notwendigkeit, die wesentlichsten Gewebe des Handels in genannter Hinsicht zu untersuchen. Vf. führte dies aus mit neuen und ungebrauchten Geweben und fügte den bereits früher auf D., Porenvolum u. Strahlung untersuchten (**95**. II. 1075. 1076) eine Anzahl noch nicht untersuchter, wie Lodenstoffe, Batist, Kaschmir, Seidenstoff, Pelzwaren, hinzu. Bei diesen Prüfungen handelte es sich hauptsächlich um die Darlegung des Einflusses der Webweise auf das Leitungsvermögen. Zunächst wurde festgestellt, dafs die Leitungskonstante bei gleicher D., also gleichen Raumverhältnissen zwischen Luft und festen Stoffen, sehr ungleich sich gestaltet. Diese Differenzen können einmal dadurch bedingt sein, dafs eben das spezifische Leitungsvermögen der Grundstoffe, Wolle, Seide, Baumwolle, Leinen, darin zum Ausdruck gelangt, dann aber sieht man, dafs bei solchen Geweben, die aus gleichen Grundstoffen bestehen, Ungleichheiten im Wärmeleitungsvermögen vorhanden sind. Deshalb wurden die Leitungskonstanten bei gleichen Grundstoffen, aber verschiedener Webweise verglichen, wobei sich zeigte, dafs die Gewebe, mit Ausnahme der Trikotseide, alle schlechtere Wärmeleiter sind, als die Grundstoffe, aus denen sie hergestellt werden. Die Webweise ist also von wesentlicher Bedeutung für das Wärmeleitungsvermögen. Die Tuch- u. Lodensorten sind durch die besondere Webweise in ihrem Wärmeleitungsvermögen sehr ähnlich dem Wollflanell; dasselbe ist nur wenig höher, als das Leitungsvermögen des letzteren.

Vf. bespricht ferner die Beziehung zwischen Leitungsvermögen u. D. der Stoffe und geht dann zur Pelzbekleidung über. Die Verss. mit letzteren führen ihn zu dem Satze, dafs die natürliche Haarbedeckung zu der idealsten Bekleidung wird; sie mufs bei kleinstem Gewichte eine ungemeine Wirksamkeit entfalten, weil sie fast nur aus Luft besteht, welche durch die Haare in ihrer Bewegung gehemmt ist. Schliefslich weist Vf. nach, dafs die PÉCLET'schen Verss. nicht als ein Beweis für das gleiche Leitungsvermögen zwischen stagnierender Luft u. Bekleidungsstoffen angesehen werden können, selbst wenn es nicht geglückt wäre, den sicheren experimentellen Beweis der irrigen Anschauung von PÉCLET's Annahme zu erbringen. (Arch. Hyg. **24**. 346—89. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Max Neisser, *Dampfdesinfektion und -sterilisation von Brunnen und Bohrlöchern.* Um für die Beurteilung eines Grundwassers oder für praktische Zwecke in Zeiten einer Epidemie u. dgl. m. ein Kriterium für die gelungene Brunnendesinfektion zu haben, empfiehlt Vf., vorher eine bestimmte Bakterienart, die im W. lebensfähig oder gar entwickelungsfähig ist, u. die in ihren Lebensbedingungen den in Betracht

kommenden pathogenen Keimen etwa entspricht, dem W. zuzusetzen. Diesen Keimen muſs Zeit gelassen werden, sich im Brunnengebiet anzusiedeln; sie müssen ferner auf den Kulturplatten sicher identifiziert werden können. Erst das dauernde Verschwinden dieser Keime nach vollzogener Desinfektion kann als beweisend gelten, daſs diese gelungen ist. Nach diesen Gesichtspunkten hat Vf. seine Verss. an Kessel- u. Röhrenbrunnen angestellt und dazu den Bac. prodigiosus und manchmal einen typhusähnlichen Bacillus verwendet, die beide den eben geäuſserten Ansprüchen Genüge leisten.

Zunächst wurde der Einfluſs des Abpumpens auf die Abnahme des Keimgehaltes an einem Schachtbrunnen untersucht. Die Angaben darüber sind nämlich widersprechend. Während die einen eine stetige Abnahme der Keimzahl bei andauerndem Pumpen eintreten sahen, behaupten andere, daſs dies nicht immer der Fall sei. Vf. schlieſst sich der letzteren Ansicht an, da das W. seines mit Prodigiosus infizierten Brunnens selbst nach mehrtägigem Betriebe noch die Keime desselben enthielt. — Die chemische Desinfektion mit Schwefels., welche von STUTZER in Vorschlag gebracht worden ist (93. II. 106. 767), wurde vom Vf. in zweiter Linie geprüft, nachdem von ihm festgestellt worden war, daſs die 20-stünd. Einw. einer 0,073%igen Schwefels. (bei 10—12°) Typhus u. Prodigiosus abgetötet hatte. Die Prüfung des W. auf seine Rk. fand dabei mit Alizarin statt. Die vier mit Schwefels. mitgeteilten Verss. bei denen die Konzentration der S. von 2,6—9,5‰ variierte, u. deren Desinfektionsdauer von 5 Stdn. bis 5 Tage schwankte, führten zu dem Resultate, daſs eine Desinfektion damit nicht zu erzielen sei, obwohl alle ordentlichen Kautelen zur Herbeiführung einer solchen angewandt wurden. Schlammschichten od. dgl. muſsten eben gegen das Eindringen des chemischen Mittels geschützt haben, oder die eingebrachten Bakterien waren in das den Schacht unmittelbar umgebende Erdreich weiter eingedrungen, als es die absorbierende und neutralisierende Kraft des Erdbodens in der Brunnenwandung der Säure erlaubt hatte. Im übrigen hatte sich die Schwefelsäure als Desinfiziens für Leitungsröhren und Reservoire bewährt, aber für Schachtbrunnen ist die Desinfektion mit Schwefels. doch unsicher und unzuverlässig. Trotz dieses Miſserfolges wurde noch ein Vers. mit Kalk angestellt, und zwar wurde die Infektion 24 Stdn. vor der Desinfektion vorgenommen; doch auch hierbei wurde ein Erfolg nicht erzielt.

Es blieb nun noch das Kochen, bez. Erhitzen des Brunneninhaltes durch Einleiten von Dampf übrig. Für Typhusbacillen genügt zum Vernichten nach den vom Vf. angestellten Vorverss. eine 15 Min. lange Einw. von 60—61¾°, für Prodigiosus die 3 Min. andauernde gleiche Hitze. Zur Dampfentw. wurde eine Lokomobile verwendet; die Erhitzung des Brunneninhaltes (1800 l) von 10 auf 96° beanspruchte 2½ Min., das während der Erhitzung zur Desinfektion des Pumpenrohres herausgeförderte W. zeigte eine Temperatur von 69—75° C. Dieses Durchpumpen hat sich indessen nicht bewährt, da die einzelnen Pumpenteile (Lederteile, Ventile etc.) durch das h. W. erheblich litten. Nach 2 Tagen hatte das W. noch 34°, nach 6 Tagen 18°. Der Keimgehalt des Brunnenwassers, der vor der Desinfektion 100 000 im Kubikzentimeter, unter diesen viele Prodigiosusbacillen, betrug, war 19½ Stdn. nach der Sistierung der Dampfeinleitung noch steril; in keiner der im Laufe der nächsten 8 Tage entnommenen Brunnen- oder Pumpenrohrwasserproben war der Prodigiosus wieder nachweisbar. Es war also auf diesem Wege gelungen, die eingebrachten Keime wirklich zu vernichten. Das gleiche Resultat zeitigte ein zweiter Vers., der in etwas modifizierter Form angestellt wurde.

Für die Praxis empfiehlt es sich, die Pumpe abzuschrauben und die Lederteile mit einem Desinfiziens zu behandeln. Die Pumpenbestandteile und die Wandung des Schachtes werden durch Bestreichen mit dem Dampfstrahl desinfiziert. Nun erfolgt die Einleitung des Dampfes mittels dampfdichten Schlauches. Wann die Maximaltemperatur (96°) erreicht ist, wird zwar wesentlich von dem im Schachte befind-

lichen Wasserquantum abhängen. Nachdem sich der Brunnen dann auf etwa 55° abgekühlt hat, erfolgt energisches Auspumpen des Brunnenwassers entweder mittels der wieder in Stand gesetzten Pumpe oder einer anderen kräftigen Pumpe. Die Kosten der Dampfdesinfektion sind gering. Schliefslich betont Vf. mit Recht, dafs dieselbe nicht etwa aus einem schlechten Brunnen einen guten machen kann, und dafs sie nur da Wert besitzen wird, wo dafür Sorge getragen ist, dafs keine neue Infektion des Brunnens erfolgen kann. Die Dampfdesinfektion eines Röhrenbrunnens ist noch leichter, als die der Kesselbrunnen; sie hat eine ganz besondere Bedeutung für die Unters. des natürlichen reinen Grundwassers auf das Vorhandensein von Keimen, also für die Sterilisation eines frisch gebohrten Bohrloches oder Abessyniers. Sie wird zwar gerade hier nicht immer nötig sein, denn oft kann man aus der Bodenbeschaffenheit allein sicher auf ein keimfreies Grundwasser schliefsen. Sobald aber die das Grundwasser überdeckende Bodenschicht so wenig mächtig oder grobporig ist, dafs die Keimfreiheit des Grundwassers in Frage steht, ist die Dampfdesinfektion indiziert. Aus dem mit Dampf sterilisierten Bohrloch werden gröfsere Mengen W. gepumpt und aus den untersten Wasserschichten Proben untersucht. Vf. bedient sich zur Entnahme einer schmalen, festen, stark beschwerten Glasflasche, in deren weitem Hals ein doppelt durchbohrter Gummistopfen sitzt. In der einen Öffnung desselben befindet sich ein Glasrohr mit oben ausgezogener Spitze zum Eintritt des W., durch die andere geht ein dünnes Bleirohr, das entsprechend lang sein mufs, auf ein Brett aufgewickelt ist und an seinem oberen Ende mit Schlauch u. Quetschhahn verschlossen ist. Am Flaschenhalse ist ein zum Herablassen bestimmter dünner Kupferdraht befestigt. Der App. wird, in Fliefspapier gewickelt u. 6 Stdn. im Dampftopfe steril gemacht. Vor dem Versenken in den Brunnen werden die Hände desinfiziert; ist der App. in der gewünschten Tiefe, so wird der Quetschhahn geöffnet, wobei sich die Flasche mit W. füllt. (Z. Hyg. **20**. 301—22. Hyg. Inst. Breslau.) PROSKAUER.

F. J. Herz, *Beziehungen zwischen dem Fettgehalt in der Milch und in den daraus bereiteten Limburger Käsen.* Die Unterss. ergaben folgende Beziehungen:

	Vollmilch. 18. Juli 1895.	Halb Vollmilch, halb 12-stünd. entrahmte Milch. 15. Juli 1895.	Nur 12-stünd. entrahmte Milch. 14. Juli 1895.	Halb 12-stündig, halb 24-stündig entrahmte Milch. 11. Juli 1895.	Nur 24-stünd. entrahmte Milch. 10. Juli 1895.
A. Milch.					
Spezifisches Gewicht . .	1,0321	1,0338	1,0339	1,0352	1,0358
Trockenmasse	13,689	12,733	12,188	11,372	11,087
Fettgehalt, gefunden . .	4,500	3,350	2,875	1,925	1,563
Fettfreie Trockenmasse .	9,189	9,383	9,313	9,447	9,524
Fettgehalt d. Trockenmasse	32,87	26,31	23,59	16,92	14,09
B. Daraus bereiteter Käse (unreif).					
Trockenmasse	53,605	52,380	53,485	47,615	45,405
Fettgehalt, gefunden . .	27,800	24,488	20,998	14,945	12,347
Fettfreie Trockenmasse .	25,805	27,892	32,487	32,670	33,058
Fettgehalt d. Trockenmasse	51,860	46,735	39,259	31,387	27,192

(Chem.-Ztg. **19**. 1787—88. 2/10. Memmingen. Milchwirtschaftl. Unters.-Anst.) MEYER.

L. Vaudin, *Über den Gebrauch von Bleichromat zum Färben von Konditorwaren.* Trotz des Verbots wird in manchen Gegenden Frankreichs noch mit Chromgelb ge-

färbt. Man unters. derartige Gegenstände am einfachsten, indem man sie mit HCl-haltigen A. mazeriert, wobei eine grüne Lsg. entsteht; behufs quantitativer Bestimmung zerstört u. unters. man die organ. Substanzen nach FRESENIUS u. BABO, wobei $PbSO_4$ u. Kaliumchromat erhalten werden. (J. Pharm. Chim. [6.] **2**. 293—94. 1/10.)

V. SODEN.

Balland, *Über die Zusammensetzung der in Frankreich eingeführten Reissorten.* Die auf dem französischen Markt befindlichen Reissorten haben folgende Zus.:

		Wasser. %	N-haltige Stoffe. %	Fette. %	Amylaceen	Cellulose. %	Asche. %	Gewicht von 1000 Körnern. Gramme
Arracan .	Minimum . .	11,8	5,55	0,25	78,41	0,18	0,14	13,4
	Maximum . .	14,2	7,59	0,65	81,03	0,39	0,54	22,3
Karolinen	Minimum . .	13,10	7,10	0,30	75,60	0,19	0,40	20,4
	Maximum . .	15,20	8,82	0,45	78,52	0,28	0,46	21,6
Indien . .	Minimum . .	11,70	6,14	0,15	78,60	0,21	0,34	17,0
	Maximum . .	14,00	7,01	0,45	80,27	0,31	0,44	18,3
Japan . .	Minimum . .	12,30	5,50	0,25	77,64	0,21	0,28	18,3
	Maximum . .	15,30	6,98	0,50	80,49	0,36	0,46	23,3
Java . . .	Minimum . .	12,20	6,67	0,35	77,30	0,24	0,48	20,0
	Maximum . .	14,80	6,86	0,55	79,56	0,34	0,58	22,8
Piemont .	Minimum . .	13,00	7,21	0,35	75,77	0,20	0,40	23,4
	Maximum . .	16,00	7,70	0,45	78,21	0,23	0,44	23,7
Saigun . .	Minimum . .	10,20	6,98	0,30	76,96	0,29	0,28	10,5
	Maximum . .	15,00	8,38	0,75	81,35	0,42	0,56	17,4

Zwischen den verarbeiteten u. den rohen Reissorten wurden dieselben Beziehungen gefunden. — Die Analysen der stickstoffreichsten Sorten (Karolinen u. Saigun) zeigen, daſs zwischen der Größe der Körner und dem Gehalt an N-haltigen Bestandteilen keine Beziehungen bestehen.

Durch die in Frankreich geübte Bearbeitung wird der Reis durch die Entfernung der stickstoff- und phosphorreichsten Teile zu einem groſsen Teil seines Nährwertes beraubt, was aus der folgende Tabelle hervorgeht:

	Wasser. Prozente	N-haltige Bestand-teile. Prozente	Fettsub-stanzen. Prozente	Amyl-aceen. Prozente	Cellulose. Prozente	Asche. Prozente
Roher Reis (Saigun) . .	13,10	8,24	2,15	73,65	1,34	1,52
Mit der Hand geschält .	11,00	9,05	2,80	64,93	1,12	1,10
Mit der Maschine geschält	13,00	7,82	0,60	77,74	0,28	0,56
Entschält und bearbeitet	12,9	7,82	0,40	78,20	0,24	0,44
Entschält, bearbeitet und glasiert	13,30	7,65	0,30	78,18	0,21	0,36

Der Reis ist ein besseres Nahrungsmittel, als man bisher annahm. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 561—64. [21/10.*].)

HESSE.

Mineralogische und geologische Chemie.

G. Spezia, *Über den Ursprung des Schwefels in der Schwefelformation von Sicilien.* Der Vf. behandelt die den Schwefel begleitenden Mineralien nach ihrem Auftreten, sowie ihren verschiedenen Verbandsverhältnissen und kommt zu der Überzeugung, dafs der Schwefel sowohl wie seine verschiedenen Begleiter hier aus Mineralquellen herrühren. (Turin, Candeletti 1892; Z. Krystall. **24**. 412—14. 2/4. [Ref. BARTALINI].) HAZARD.

H. Laspeyres und **E. Kaiser**, *Mitteilungen aus dem mineralogischen Museum der Universität Bonn. VI. Teil. (Mit 3 Figg.).* — 36. **H. Laspeyres**, *Quarz- und Zirkonkrystalle im Meteoreisen von Toluca in Mexiko.* In dem Meteoreisen von Toluca wurde zwar schon längst Quarz vermutet, doch wurde seine Existenz nicht bewiesen und im allgemeinen gesagt, dafs die Quarzkörnchen tellurischen Ursprungs seien u. in die entstehende Verwitterungsrinde als fremde Bestandteile eingedrungen wären. Vf. untersuchte nun an einem 10 030 g schweren Stück ganz unregelmäfsig begrenzte, oft schlierenartige, bis 50 mm lange und breite, nur wenige Millimeter dicke, erdige Partien, die einem feinen, etwas lehmigen Sande gleichen, und fand darin bis 2 mm grofse, lebhaft glänzende Quarzkrystalle, die sich mechanisch und durch HCl leicht herauslösen lassen, ungemein rissig und spröde sind und keine Spur von einer Abrollung der Kanten erkennen lassen. U. Mkr. erwiesen sich die Kanten glänzend gerundet, so wie sie auch an anderen Gemengteilen von Meteoriten beschrieben wurden. Die den Quarz umhüllende M. wurde mit HCl und Na_2CO_3 behandelt, dabei gingen in Lsg.: Fe, etwas Al_2O_3, MgO und SiO_2 (von Eisenrost, Plagioklas und daraus entstandenem Thon, sowie Olivin), zurück blieb ein feiner, scheinbar sandiger Rückstand, der u. Mkr. aus lauter scharfkantigen und scharfeckigen Körnern, breitsäulenförmigen Splittern u. scharf ausgebildeten Krystallen bestand. Etwa 60% dieses Rückstandes sind farblose, wasserhelle Körner (Quarz, Plagioklas [nicht Anorthit] und vielleicht Orthoklas), daneben finden sich einzelne, die mit Wahrscheinlichkeit für Granat zu erklären sind. In den restierenden 40% finden sich braungrüne oder grüne, verschieden dunkle und unregelmäfsige oder breit säulenförmige Körner von wohl lediglich monoklinem Augit und als interessantester Gemengteil 0,4—0,15 mm lange und 0,02 bis 0,07 mm dicke, scharfe, flächenreiche Krystalle, die nur für Zirkon erklärt werden können. Sie zeigen keine Spur von Abrollung u. gleichen vollständig den in irdischen Gesteinen beobachteten Zirkonen. Daneben finden sich noch Chromit oder Cliftonit, sowie Tafeln von (?) Graphit. Als von der Salzs. gel. sind aufzuführen: Olivin und Anorthit. Im Quarz und auch in anderen Gemengteilen wurden Gasporen und in dem fraglichen Orthoklas, sowie im Zirkon winzige, doppelbrechende Krystallnadeln vom Aussehen der in irdischen Gesteinen vorhandenen Apatite bemerkt. Für das Vorhandensein von Apatit spricht der analytisch in Meteoriten nachgewiesene Phosphorsäuregehalt. Vf. fand die aus anderen Meteoriten noch nicht bekannten Feldspäte, den Apatit und Zirkon auch in frischen Verwitterungsprodd. von Sammlungsstücken, u. hofft, deren Vorhandensein in Bälde auch chemisch nachweisen zu können.

37. **H. Laspeyres**, *Chemische Zusammensetzung des Meteoreisens von Werchne Udinsk in Sibirien.* Vf. löste von dem seltenen Vorkommnis 2,3 g nach sorgfältiger Reinigung in ganz verd. HCl und fand quantitativ bei Beobachtung aller für die Unters. von Meteoriten angegebenen Vorsichtsmafsregeln die Angaben unter I. Schiebt man den P dem in schwacher HCl etwas l. Phosphornickeleisen zu, so besteht das Meteoreisen aus II., und dem Nickeleisen schliefslich kommt die Zus. III. zu, die der mittleren des Balkaneisens (Kamacits) entspricht.

	Schwefeleisen	Graphit	Silikate	Phosphornickeleisen	Phosphor
I.	Spur	0,025	0,008	0,115	0,072
II.	Spur	0,025	0,008	0,565	—

	Nickeleisen	Magnesium	Kupfer	Kobalt	Nickel	Eisen	Summe
I.	—	0,033	0,127	0,701	7,309	91,020	99,410
II.	98,812	—	—	—	—	—	99,410
III.	—	0,034	0,129	0,709	7,346	91,782	100,000.

38. **H. Laspeyres**, *Die Silikate im Meteoreisen von Netschaëvo in Rufsland.* Die eckigen bis wallnufsgrofsen, schlierenartigen Nester von Silikaten, die in dem 1846 bei Netschaëvo gefundenen Meteoreisen vorhanden sind u. dasselbe auch in einzelnen Körnern durchsetzen, bestehen aus Enstatit und Olivin nahezu in gleichen Mengen untermischt mit etwas Nickel- und Schwefeleisen, sowie Plagioklas. Dieses Eisen verbindet demnach einerseits die Olivin- und Bronzit-Pallasite miteinander, andererseits die Mesosiderite mit dem Meteoreisen.

39. **K. Busz**, *Sublimierte Mineralien vom Krufter Ofen am Laachersee.* Die kleinen roten, mit dem sublimierten Eisenglanz verwachsenen Krystalle gehören nicht zum Rutil, sondern wie alle anderen roten Kryställchen in den Drusen dieses Basaltes zum Olivin.

40. **K. Busz**, *Antimonnickel (Breithauptit) von St. Andreasberg im Harz.* Untersucht wurden trefflich glänzende Krystalle im Kalkspat von St. Andreasberg, die durch HCl isoliert wurden u. vorherrschend eine Pyramide, das hexagonale Prisma gleicher Stellung, die Basis u. einmal eine Fläche einer steileren Pyramide der nämlichen Stellung aufwiesen. Unter der Annahme rhomboëdrisch-hemiëdrischer Ausbildung (Isomorphismus mit Arsen- und Schwefelnickel) wurde a : c = 1 : 0,9962 und unter der holoëdrisch-hexagonaler Ausbildung (Isomorphismus mit Magnetkies) a : c = 1 : 0,8627 berechnet.

41. **H. Laspeyres**, *Eisenhaltige Opale im Siebengebirge.* Die durch Fe in mannigfaltiger Weise gefärbten Opale bilden sich bei der kaolinischen Verwitterung von Trachytkonglomeraten (Tuffen), die im Tertiär unmittelbar über den Kieselkonglomeraten liegen u. von Trachyten, Andesiten u. Basalten durchsetzt werden. Die schönsten Knollen finden sich auf der Grenze von Trachyttuffen u. Eruptivgesteinen, Nach Bruhn's lösen sich von den Opalen des Stenzelberges in Kalilauge 90,2%, der in HCl l. Rückstand enthält nur Fe, der W.-Gehalt beträgt 4,47%. Vom Opal von Rosenau lösen sich in Kalilauge 95,8%, u. betrug der W.-Gehalt 4,4%. Nach dem mikroskopischen Befunde enthält der Opal Eisenkiesel u. Braunstein in fein verteiltem Zustande.

42. **E. Kaiser**, *Kupferglanzzwilling nach (130) $\infty\breve{P}3$ von Bristol in Connecticut.* Während sich die Streifen auf 0P bei den Zwillingen gewöhnlich unter ca. 120° treffen, fand sich ein solcher, bei dem sie einen Winkel von 60° bildeten. Es stellte sich heraus, dafs die Zwillingsgrenze $\infty\breve{P}3$ ist, u. dafs das Axenverhältnis vermutlich wegen der abweichenden chemischen Zus. ebenfalls beträchtlichen Schwankungen unterliegt. Es sind nunmehr Kupferglanzzwillinge nach 5 Flächen bekannt. (Z. Krystall. **24**. 485—99. 28/5. [Bonn].) Hazard.

P. v. Jeremejeff, *Über eine Stufe des nierenartigen Pseudomalachits (Lunnit, Phosphorkupfererz) von der Mjednorudjansk'schen Grube (Nischnje-Tagilsk).* Aderigschalige Hüllen dieses Minerals werden von Roteisenerz (teilweise von Mn-haltigem Brauneisenerz vertreten), von Eisenglanzkrystallen und hyalinen Anhäufungen von Kupferschwärze begleitet. Das vorherrschende, undeutlich aderig struierte Roteisenerz vertritt teilweise den Pseudomalachit u. führt feinste Eisenglanzblättchen. Auf

der Oberfläche des Pseudomalachits u. Roteisenerzes sind kleine, tafelförmige, von Kupferschwärze dünn umhüllte Eisenglanzkrystalle aufgewachsen. Auch die Kupferschwärze vertritt den Pseudomalachit oft u. bildet wohl nach ihm ebenso wie das Roteisenerz Pseudomorphosen. Nach des Vf.'s Meinung wird zunächst Vivianit gebildet, der später in Rot- bez. Brauneisenerz umgewandelt wird. Die Eisenglanzblättchen sind von sekundärer Entstehung. (Verh. Russ. mineral. Ges. **29**. 174—75; Z. Krystall. **24**. 500. 28/5. [Ref. KARNOJITZKY.].) HAZARD.

P. v. Jeremejeff, *Über Anglesit von der Nikolaewsk'schen Blei- u. Silbergrube im Altai.* Aggregate kleiner Körner oder glänzende, deutlich ausgebildete, 2—10 mm grofse Krystalle. Die ganze Masse ist durch mikroskopische Bleiglanzkrystalle grauschwarz gefärbt. Gröfsere, auf den Wänden der Hohlräume der krystallinischen Anglesitmasse aufgewachsene Krystalle sind an beiden Enden ausgebildet u. aschgrau oder weifs. Das Mineral wurde vom Vf. im Altaischen Bergbezirk zum ersten Male aufgefunden. (Verh. Russ. mineral. Ges. **29**. 193—95; Z. Krystall. **24**. 500—1. 28/5. [Ref. KARNOJITZKY].) HAZARD.

P. v. Jeremejeff, *Pseudomorphe Umwandlung des Arsenoliths in Realgar.* In der TATIANINSK'schen Bleigrube Utsah-Kun in Karkarcla, Prov. Sjemipalatinsk finden sich in lockerem Quarz Bleiocker, Manganoxyde, Bleiglanz, Weifsbleierz u. Anglesit. Die erwähnte Pseudomorphose zeigt sich an einer Druse mit sehr deutlich ausgebildeten, parallel zur Richtung der rhombischen Axen verwachsenen, oktaëdrischen Krystallen des Arsenoliths (As_2O_3). Infolge pseudomorpher Umwandlung sind die meisten auf den oberflächlichen Teilen der Druse vorhandenen Arsenolithkrystalle orange-gefärbt, die im Inneren der Druse aber sitzenden Krystalle zeigen die gewöhnliche oktaëdrische Spaltbarkeit, weifse Färbung und den gewöhnlichen Glasglanz des unveränderten Arsenoliths. (Verh. Russ. mineral. Ges. **29**. 204; Z. Krystall. **24**. 501. 28/5. [Ref. KARNOJITZKY.].) HAZARD.

P. v. Jeremejeff, *Pseudomorphose von Brauneisen nach Markasit.* Eine aus dem KYNOWSK'schen Bergwerk beim Flusse Tschussowaja stammende Konkretion besteht aus Kiesels.- u. Mn.-haltigem Brauneisenstein (S fehlt vollkommen) u. zeigt radiale Verwachsung mehrerer Pseudokrystalle. Dieselben bilden Sechslinge nach dem Gesetze des Speerkieses, an denen der einspringende Winkel des gewöhnlichen Vierlings mit dem undeutlich ausgebildeten 5. u. 6. Individuum ausgefüllt ist, wie es von den Markasitkrystallen englischer Fundorte bekannt ist. (Verh. Russ. mineral. Ges. (II.) **29**. 221—25; Z. Krystall. **24**. 501—2. 28/5. [Ref. KARNOJITZKY.].) HAZARD.

P. v. Jeremejeff, *Über Beryll.* Gelblichgrüne, 10—40 mm lange, 2,3 mm dicke Beryllkrystalle aus dem Mursinsk'schen Bezirk im Ural wiesen aufser schon bekannten Formen das neue Prisma $[13.1.\overline{14}.0]$ $\infty P^{14}/_{13}$ auf. (Verh. Russ. mineral. Ges. (II.) **29**. 230—31; Z. Krystall. **24**. 502. 28/5. [Ref. KARNOJITZKY.].) HAZARD.

P. v. Jeremejeff, *Pseudomorphosen von Vesuvian nach Epidot.* In der JEREMEJEFF'schen Grube, Bezirk Slatoust, sind in Drusen auf derb krystallinischer Vesuvianmasse von Klinochlor und Diopsid begleitete Pseudomorphosen von Vesuvian nach Epidot aufgewachsen. Kleinere Epidotkrystalle sind noch mehr oder minder erhalten, die über zentimetergrofsen aber vollkommen in ein dichtes Aggregat von apfelgrünen Vesuviankörnern und spärlichen gelblichbraunen Granatkörnchen, sowie Einschlüssen von einzelnen hellgrünen Klinochlorblättchen umgewandelt worden. (Verh. Russ. mineral. Ges. (II.) **29**. 239—40; Z. Krystall. **24**. 502—3. 28/5. [Ref. KARNOJITZKY.].) HAZARD.

P. v. Jeremejeff, *Pseudomorphosen von Klinochlor nach Epidot.* In der PARASKEVIA-EUGENIEWSKI'schen Grube im Ural (Schischimgebirge) findet man gleichzeitig mit unveränderten Epidotkrystallen an einer und derselben Druse matte, gleichmäfsig graulichgrün gefärbte Pseudokrystalle, deren Substanz in ein Aggregat fast mikroskopischer Blättchen graulichgrünen Klinochlors umgewandelt ist. Im Innern der Pseudokrystalle treten manchmal unregelmäfsige Hohlräume auf, u. Mkr. kann man eine geringe Beimischung kleinster rötlichbrauner Granatkörner konstatieren. (Verh. Russ. mineral. Ges. (II.) **29**. 241; Z. Krystall. **24**. 503. 28/5. [Ref. KARNOJITZKY.].) HAZARD.

P. v. Jeremejeff, *Pseudomorphosen von Magneteisen nach Perowskit.* In der W. RJEDIKORZEW'schen Perowskitgrube und in der JEREMEJEFF'schen Grube im Bezirk Slatoust findet man oft direkt neben Perowskitkrystallen auch Pseudokrystalle, die von Klinochlor oder Magneteisen und Kalkspat begleitet werden. Die Pseudokrystalle besitzen z. Tl. mehr oder minder deutliche Spaltbarkeit nach 100, z. Tl. stellen sie eine ganz dichte, gleichartige Magneteisenmasse dar und beeinflussen die Magnetnadel stets stark. Manche enthalten etwas Ti. Nach der Meinung des Vfs. geht der Perowskit durch Hydroilmenit und Ilmenit in Magneteisen über, welches sich seinerseits bisweilen aufsen in Fe_2O_3 umwandelt. (Verh. Russ. mineral. Ges. (II.) **29**. 248—50. [Petersburg.]; Z. Krystall. **24**. 503. 28/5. [Ref. KARNOJITZKY.]). HAZARD.

P. v. Jeremejeff, *Pseudomorphosen von Ilmenit nach Perowskit.* In der JEREMEJEFF'schen und in der W. RJEDIKORZEW'schen Perowskitgrube werden diese Pseudomorphosen recht oft im körnigen Kalkspat angetroffen und von Klinochlor und Waluëwit begleitet. An 2—3 cm messenden Krystallen kann man oft alle Stadien der Pseudomorphosierung beobachten, dabei bleibt die innere mimetische Struktur der Perowskitkrystalle ganz unverändert, während sie bei den Pseudomorphosen von Magneteisen nach Perowskit fehlt. Grofse Pseudomorphosen beeinflussen die Magnetnadel stark. (Verh. Russ. mineral. Ges. (II.) **29**. 250—51. [Petersburg.]; Z. Krystall. **24**. 504. 28/5. [Ref. KARNOJITZKY.].) HAZARD.

Domenico Lovisato, *Über Senarmontit von Niddoris in Sardinien und die ihn in diesem Grubenrevier begleitenden Mineralien.* (Atti R. Accad. dei Lincei Roma **3**. 82—89. [21/1.* 94]; Jahrb. f. Mineral. **1895**. II. 230—31. — C. **94**. I. 921.) HAZARD.

A. Brunlechner, *Descloizit vom Obir in Kärnten.* Das früher nur einmal beobachtete Mineral wurde 1891 beim Bergbau auf der Oberschäffleralpe wiedergefunden in einem mit Ocker und Brauneisenerzfragmenten gefüllten Hohlraume des festen Kalksteines. Die rötlichbraunen oder grünlichen, in u. auf den Eisenerzen sitzenden Kryställchen sind oft zu kugeligen Aggregaten verwachsen, aufserdem erscheint das Mineral derb in krummen, schaligen Krusten. Die Zus. ist für die dunklen Krystalle I., die hellen II., die derben Krusten III.:

	PbO	ZnO	MnO	FeO	V_2O_5	H_2O	Summe
I.	55,85	19,52	1,16	nicht best.	20,50	2,58	99,61
II.	56,40	16,86	0,65	0,32	22,69	2,48	99,40
III.	56,06	15,80	0,46	2,08	22,50	2,39	99,29.

Aufserdem wurde Cl gefunden und als fremde Beimengungen Fe_2O_3, SiO_2, CaO in Spuren, aber nicht P_2O_5 u. As_2O_5. Als ursprüngliche Mineralien der Hohlräume sind anzusehen: Galenit, Zinkblende, Markasit und Calcit, die Oxydation lieferte Anglesit, aus dem Vanadinit entstand, dessen hexagonale Prismen jedoch nur in schönen Pseudomorphosen, umgewandelt in Descloizit, vorhanden sind. Letzterer ist

also die jüngste Bildung. (Carinthia **1892**. Nr. 2. [Klagenfurt]; Z. Krystall. **24**. 626 bis 627. 28/6. [Ref. GROTH].) HAZARD.

F. Kreutz, *Ursache der Färbung des blauen Steinsalzes.* Wenn Oxydation verhindert wurde, konnte der Vf. blaues Steinsalz ohne Entfärbung bis 400° erhitzen. S-Verbb. als Ursache der Färbung konnten nicht nachgewiesen werden. Durch Erwärmen vor der Flamme entfärbte oder farblose Stücke werden, längere Zeit im Verbrennungsofen in H-Gas erhitzt, blau u. verhalten sich wie ursprünglich blaue. Auch durch Erhitzen mit Na kann man Stücke blau färben. Die Lsg. liefert dann blaue, beim Glühen Fe_2O_3 hinterlassende Flocken. Da alle untersuchten Steinsalzstücke Fe-Rk. gaben, sieht Vf. die Ursache der Färbung in einer sehr stark blaufarbigen Fe-Verb. (Anz. d. Akad. d. Wiss. Krakau **1892**. 147. [Krakau]; Z. Krystall. **24**. 626. 28/6. [Ref. GROTH].) HAZARD.

F. Stöber, *Über den Kalkspat von Elsafs-Lothringen.* Vf. beschreibt krystallographisch die Kalkspatvorkommnisse von Framont, Markirch, Reichenweier, Dangolsheim bei Sulzbad, Zabern, Weiler bei Weifsenburg, Niederbronn, Mauramünster, Reichshofen, Pfirt, Hettingen bei Diedenhofen, Hayingen und Ars a. d. Mosel. (Abhandlungen zur geologischen Spezialkarte von Elsafs-Lothringen **5**. 1. [Strafsburg]; Z. Krystall. **24**. 629—31. 28/6. [Ref. GROTH].) HAZARD.

O. Rau, *Ein neutraler Phosphoreisensinter*, $5[Fe_2O_3.P_2O_5] + 2[Fe_2O_3.3SO_3] + 60H_2O$. Im Georgflötz des Steinkohlenwerkes Königin Luise Pachtfeld bei Zabrze (Oberschlesien) wurden nahe an dem aus Schieferthon bestehenden Liegenden Drusen gefunden, die mit einer rotbraunen, glasigen, durchsichtigen Mineralsubstanz gröfstenteils ausgefüllt waren. Dieselbe war bröckelig u. bestand zur Hälfte aus rotbraunen, glasglänzenden, durchsichtigen, haselnufsgrofsen, zerbrechlichen Stücken mit muscheligem Bruche und Härte 3—3,5 bei D. 2,18. Der Rest ist hellgelb bis bräunlich, harzähnlich, amorph und zerfällt leicht zu Pulver. Die Analyse der durchsichtigen, gepulverten Stücke ergab im Mittel I., auf den durchschnittlichen Wassergehalt von 32,01% umgerechnet, erhält man II., die Formel verlangt III., das fein gepulverte Mineral gab in h. W. IV. ab, ohne dafs die Extraktion der SO_3 erschöpft gewesen wäre. Da die bisher bekannten Phosphoreisensinter durch Fe_2O_3-Überschufs basisch sind, dürfte der vorliegende als neutraler besonders zu bezeichnen sein.

	Fe_2O_3	P_2O_5	SO_3	H_2O	Summe
I.	32,09	20,06	14,36	33,32	99,83
II.	32,80	20,51	14,68	32,01	—
III.	33,03	20,95	14,16	31,86	—
IV.	0,80	0,0	10,72	—	—

(Z. Krystall. **24**. 613—14. 28/6. [Zabrze].) HAZARD.

W. H. Melville, *Mineralogische Notizen.* 1. *Natrolith von Magnet Cove, Arkansas*, bildet, begleitet von Feldspat und Ägirin, prismatische Krystalle. D. 2,261, bei 100° entweichen von H_2O 0,07, bei 250° 0,19, bei 300—350° 3,42 u. beim Glühen 5,95%. — 2. *Turmalin* von Colfax, Nevada Co, Californien, bildet durchsichtige, fast farblose, zu dunkelbraunen, radialen Aggregaten zusammengehäufte Nadeln, die bei 100° 0,02, beim Glühen 3,51% verlieren, demnach wäre der Gehalt an B_2O_3 = 8,74, während bei einer direkten Bestimmung blofs 6,52% gefunden wurden. Analyse unvollständig. — 3. *Spessartin* von Llano Co., Texas. Gelbe, derbe Massen mit Quarz, Magnetit und schwarzem Manganoxyd. — 4. *Wismutglanz* vom Rosario District, Staat Sinaloa (Mexiko). Grofsblätterige Aggregate, die mit Kupferkies und Quarz in grofser Menge vorkommen und zur Wismutgewinnung, sowie ihres Gold- u. Silbergehaltes wegen ausgebeutet werden. D. 6,624. Die Analyse deutet auf Beimengungen

von Bleiglanz, Kupferkies und Quarz. — 5. *Feldspat aus dem Eläolithsyenit* von Litchfield, Maine. 5a. D. 2,56, 5b. D. 2,622.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	F	Glühverlust (bez. H_2O)	Summe
1.	47,56	26,82	—	—	0,20	0,13	0,09	—	15,40	—	9,63	99,83
2.	36,40	33,64	3,13	—	—	1,51	10,01	0,12	2,49	0,74		
3.	35,93	18,08	4,60	31,77	—	8,48	0,96	0,17		—	0,39	100,38
5a.	65,14	18,19	—	—	0,25	0,33	0,16	14,14	1,68	—	0,17	100,06
5b.	68,28	19,62	—	—	0,23	0,31	0,09	0,39	10,81	—	0,09	99,82.

	Bi	Pb	Cu	Fe	S	SiO_2	Summe
4.	72,90	6,03	1,67	0,35	18,11	0,63	99,69.

(Bulletin, United States Geological Survey **90**. 38, 65. [Washington]; Z. Krystall. **24**. 622—23. 28/6. [Ref. GROTH].) HAZARD.

L. G. Eakins und **H. N. Stokes**, *Heulandit und Smithsonit.* Heulandit vom Anthracite Creek, Gunnison Co., Colorado, hatte bei D. 2,24 die Zus. I., gelber Smithsonit von Marion Co., Arkansas, die Zus. II., wobei CdS und SiO_2 jedenfalls mechanisch beigemengt sind:

	SiO_2	Al_2O_3	ZnO	CdO	FeO	CaO	K_2O	Na_2O	CdS	CO_2	H_2O	Summe
I.	57,38	17,18	—	—	—	8,07	0,40	0,82	—	—	16,27	100,12
II.	0,06	—	64,12	0,63	0,14	0,38	—	—	0,25	34,68	—	100,26.

(Bulletin United States Geological Survey **90**. 62. [Washington]; Z. Krystall. **24**. 624. 28/6. [Ref. GROTH].) HAZARD.

Henri Moissan, *Untersuchung des Graphits aus einem Pegmatit.* Wie früher gezeigt worden ist, wird durch genügend grofse Temperaturerhöhung jede Kohlenart in Graphit verwandelt. Die aus einem metallischen Schmelzfluſs erhaltenen Graphite waren aufblähende, während die durch Verflüchtigung des Kohlenstoffs im elektrischen Lichtbogen oder durch Umwandlung mittels Wärme erhaltenen Graphite beim Erhitzen mit einer Spur HNO_3 nicht aufblähen. BERTHELOT hat Graphit definiert als „jede Kohlenart, welche ein graphitisches Oxyd liefern kann". Letzteres wird nach BRODIE durch Einw. eines Gemisches von $KClO_3$ und HNO_3 auf den Graphit erhalten. Vf. bemerkte, daſs $KClO_3$ in trockener, sehr konz. HNO_3 sich sofort mit orangeroter Farbe auflöst, und daſs man mit dieser Lsg. und jeder Graphitart innerhalb 10 Stdn. bei 60° eine vollständige Umwandlung in graphitisches Oxyd erhält. Die geringste Spur Feuchtigkeit verhindert die Rotfärbung der Lsg. und vermindert die Schnelligkeit der Umformung.

Vf. untersuchte eine Probe Graphit aus einem Pegmatit aus Amerika, welcher, wie man weiſs, erst an die Oberfläche des Erdbodens gelangt ist, nachdem er der Einw. einer hohen Temperatur unterworfen war. Durch Einw. von 50%iger Fluorwasserstoffs. erhielt Vf. 12,77% Graphit, spiegelnde, biegsame Lamellen, welche an ihrer Oberfläche Streifen und gleichseitige rechtwinkelige Eindrücke aufweisen. Der Graphit verbrennt in O bei 690°, ergab 5,01% weiſse Asche von der Form der Graphitkrystalle, welche Si, Al, Ca und Spuren Fe enthielt. Verbrennungstemperatur ist höher, als die des Graphits von Scharzbach und Ceylon.

Der Graphit bläht auf, beim Behandeln mit überschüssiger Mischung von $KClO_3$ und HNO_3 (Monohydrat) zeigt derselbe eine sonderbare Erscheinung. 6 g Graphit wurden in einen Kolben von 500 ccm gebracht und ein wenig $KClO_3$ und 20 ccm HNO_3 zugesetzt. Sofort wird der Graphit oberflächlich grün gefärbt, nach einigen Stunden hat sein Volum sich so vermehrt, daſs er die Hälfte des Ballons ausfüllt.

Nach siebenmaliger Einw. des Oxydationsgemisches ist der Graphit vollständig in das hellgrüne Oxyd verwandelt, bei nochmaliger Einw. wird dasselbe vollständig entfärbt. — Bei Unters. der aus dem Pegmatit ausgeschiedenen Krystalle von Quarz u. Feldspat u. Mk. wurden Eindrücke gefunden, welche ein getreues Bild der Oberfläche der Graphitkrystalle waren. Vf. schliefst daraus, dafs der Graphit eher existierte, als die Felsmassen, aus denen beim Krystallisieren der Pegmatit entstand. In seinen Eigenschaften gleicht der Graphit denjenigen, welche Vf. aus schmelzenden Metallen im elektrischen Ofen erhalten hat u. mufs derselbe daher unter ähnlichen Bedingungen entstanden sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 538—40. [21/10.*].) Hesse.

Henri Moissan, *Untersuchung einiger Varietäten des Graphits.* Die vorstehende Unters. des Graphits aus Pegmatit war die Veranlassung, dafs ein Vergleich desselben mit anderen natürlich vorkommenden Graphiten angestellt wurde. — *Graphit von Ceylan*, weniger aufblähend, als der aus schm. Pt erhaltene, bei siebenmaliger Einw. des Oxydationsgemisches ein dunkelgrünes, nach neunmaliger Einw. ein blafsgelbes Oxyd gebend. — *Graphit von Borowdale (Cumberland)* giebt nach siebenmaliger Einwirk. ein gelbes, nicht kryst. Oxyd, zerplatzt beim Erhitzen, da er Gase enthält (KW-stoffe und H), der Graphit enthält 3,12% Asche, welche Fe, Al, Mn, Ca u. Si enthielt. — *Graphit von Ticonderoga*, glänzende Lamellen mit geradlinigen Streifen, bläht auf, giebt hellgrünes Oxyd. — *Graphit von Greenville*, kleine Krystalle, durchdrungen von einem Kalkgang, bläht auf.

Graphit von Omesnack (Grönland), amorph, sehr unrein, 21,04% Asche, welche reich an Thonerde ist, u. Mk. kleine Krystalle, welche dem verdampften Graphit ähnlich sind, nicht aufblähend. — *Graphit von Mugran (Böhmen)*, gleicht dem Graphit, welcher durch Einw. hoher Temperatur auf amorphe Kohle erhalten wurde, enthält 37,32% Asche (Si, Al, Ca, Mn), bläht nicht auf, das leicht erhaltene Oxyd erscheint amorph. — *Graphit von Scharzbach (Böhmen)*. 44,27% Asche (Si, Fe, Al, Ca, Mg), bläht nicht auf, bildet ein amorphes, gelbes Oxyd, brennt bei 620° in Sauerstoff. — *Graphit von South (Australien)*, sehr unrein, bläht nicht auf, giebt gelbes, amorphes Oxyd. — Aus seinen Unterss. schliefst Vf., dafs die natürlich vorkommenden Graphite, wie es Luzzi empfohlen hat, in aufblähende und nicht aufblähende eingeteilt werden können. Erstere scheinen aus Schmelzflüssen, besonders Metallbädern, letztere durch Einw. hoher Temperatur auf amorphe Kohle entstanden zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 540—42. [21/10.*].) Hesse.

H. Sjögren, *Über die geologische Beschaffenheit des Sulitelmagebietes.* Überall in dem Gebiete liegen zu unterst Sulitelmaschiefer (Glimmer-, Graphit-, Quarzit-, Granatschiefer), dann folgen Grünsteine, die sämtlich Umwandlungsformen von Gabbro sind, hierauf Schiefer, Granit u. wieder Schiefer. Die Erze der König Oskars-Gruben gehören einer tiefen Zone milder Schiefer an, alle anderen kommen der Grünsteinzone zu u. sind jüngere Bildungen. Dafür spricht folgendes: Die Gesteine, in denen die Erze vorkommen, haben oft Breccienstruktur (Friktionsbreccien); die Erze treten hauptsächlich in der Nähe des Kontaktes zwischen den Grünsteinen u. unterlagernden Schiefern auf u. ganz besonders da, wo die Umwandlung der Gabbros in Grünsteine am weitesten vorgeschritten ist. Die Umwandlung der Gabbros ist durch hydrochemische Prozesse vor sich gegangen, und die Erzlsgg. zirkulierten längs einer Verschiebungsebene. Fe und Cu stammen aus dem Gabbro. Ähnlich werden die auch mit Gabbro in Verb. stehenden Kieslagerstätten von Röraas, Ytterö, Wigmäs und Bosmo entstanden sein, während sich die Anschauung auf die schwedischen Vorkommnisse, die dem Urgebirge angehören und jünger sind, als die umgebenden Gesteine, wie Falun, Nya Kopparberg, Åtvidaberg, Solstad, nicht anwenden läfst. (Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar **16**. 394; Jahrb. f. Mineral. **1895**. II. 274. [Ref. Kalkowsky].) Hazard.

A. C. Lawson, *Die Geologie der Carmelo-Bay (Carmeloit mit Iddingsit).* Nachdem Vf. die Granite und weifsen Schiefer der Carmelo-Bay geschildert hat, bespricht er die Carmeloite. Mit diesem Namen bezeichnet er basaltartige, basische Eruptivgesteine, die jungtertiären Alters u. submariner Entstehung sein sollen. Sie werden charakterisiert durch ein neues Mineral, den Iddingsit, ein wasserhaltiges, thonerdefreies Silikat von Fe, Ca, Mg und Na, welches dem rhombischen System angehört, starke Doppelbrechung hat und wohl ein Umwandlungsprod. des Olivins darstellt. Der Carmeloit hat bei D. 2,80 folgende Zus.:

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Glühverlust	Summe
52,83	Spur	17,67	7,50	1,68	7,35	2,47	2,52	6,61	2,32	100,95.

(University of California. Bulletin of the Department of Geology **1**. 1893; Jahrb. f. Mineral. **1895**. II. 292—94. [Ref. FUTTERER].) HAZARD.

W. F. Aljexjejeff, *Über eine neue Varietät des Bergwachses.* Die aus dem Gouvernement Kaluga stammende, wachsähnliche Substanz erinnert an dichten Torf, doch sind in der Mitte der porösen, weifs bis braun gefärbten M. dichte Partien von hellgelber Färbung zerstreut, die indes chemisch und physikalisch von der Hauptmasse nicht abweichen. D^{20}. 0,950, F. 64—65°, in A. und Bzl. wenig l., bei 0,7% Asche besteht die M. aus 75,5% C, 12,5% H und 12% O. Beim Erhitzen erhält man neben W. eine weifse, flüssige Substanz mit D^{20}. 0,786 und F. 240°, die als Leuchtmittel dienen kann. Sie enthält neben 83,4% C 13,8% H, wobei die fehlenden 2,8% auf unverändert in der Fl. gebliebenes Wachs kommen sollen. Vf. hält das neue Wachs für identisch mit dem früher von ihm beschriebenen Boghead (C 77,4%, H 10,14%) und erklärt die oben erwähnte abweichende Färbung mit wechselndem Aschengehalt, KARNOJITZKY aber möchte das Material als Aljexjejewit bezeichnen. (Verh. Russ. mineral. Ges. [II.] **29**. 201—3. [Petersburg]; Z. Krystall. **24**. 504. 28/5. [Ref. KARNOJITZKY].) HAZARD.

C. Engler und **L. Jezioranski**, *Ein Beitrag zur Kenntnis der elementaren Zusammensetzung der Erdöle.* Auf Grund der Unterss. der niedriger sd. Teile wird im allgemeinen angenommen, dafs die amerikanischen, galizischen, elsässischen u. a. Erdöle aus den gesättigten KW-stoffen der Sumpfgasreihe, die Erdöle von Baku und Ölheim aus Naphtenkohlenwasserstoffen bestehen. Die Unterss., welche Vff. mit Erdölen aus Galizien, Sumatra, Baku (Bibi-Eibat), Elsafs (Pechelbronn) und Amerika (Pennsylvanien) anstellten, zeigten nun, dafs der Gehalt an Kohlenstoff gegenüber Wasserstoff, also auch der Gehalt an ungesättigten KW-stoffen mit steigendem Kochpunkt der Fraktionen ganz allgemein zunimmt. In den hochsiedenden Fraktionen (über 200°) kann, entsprechend dem Verhalten gegen konz. Schwefels. (Absorption) und den nur in relativ geringer Menge ausscheidbaren festen Paraffinen, die Menge der gesättigten KW-stoffe nur gering sein. Die Fraktionen bis zu 150° (auch noch 200°) bestehen dagegen nach den von Vff. in Tabellen zusammengestellten Zahlen vorwiegend aus gesättigten KW-stoffen. Wie sich aus den ursprünglich vorhandenen, leichteren KW-stoffen die spezifisch schwereren mit hoher Atomzahl gebildet haben, ist noch nicht entschieden. Vielleicht fand eine Polymerisierung infolge äufserer Einflüsse statt, vielleicht wurden dieselben auch von vornherein gebildet. Für letzteres spricht die Thatsache, dafs in dem „künstlichen Erdöl" aus Thran schon Schmieröle enthalten sind. Die Unters. wird fortgesetzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2501—5. 28/10. [10/10.] Karlsruhe. Chem. Lab. d. Techn. Hochsch.) WACHTER.

Ed. Schmidt, *Das schwefelhaltige Mineralwasser von Montbarry.* Das Schwefelbad Montbarry liegt unweit Bulle im schweizerischen Kanton Freiburg. Die Analyse der Quelle ergab folgende Resultate:

Temperatur 11°; D^{15}. 1,0021.

Das Wasser enthält im Liter:

$CaSO_4$	0,8893 g	$Mg(HCO_3)_2$	0,0132 g
$MgSO_4$	0,1687 g	$Al_2(Fe_2)O_3$	0,0089 g
$K_2(Na_2)SO_4$	0,0627 g	SiO_2	0,0799 g
$Ca(HCO_3)_2$	0,4951 g	Organische Substanz	0,0065 g

Gase:

H_2S	2,2324 ccm	CO_2 (total)	0,373 06 g
Luft	9,338 „	CO_2 (gebunden)	0,343 90 g

CO_2 (frei) . . . . . 0,021 65.

(Schweiz. Wchschr. Pharm. **33**. 369—70. 27/9.) MEYER.

H. Moissan, *Über Meteorite.* Die Entdeckung von durchsichtigen Diamanten im Meteorite vom Cañon Diablo veranlafste den Vf., einige Meteoreisen auf Kohlenstoff zu prüfen. Das von sechs Fundorten herrührende chem. isolierte Material war teils kohlenstofffrei, teils kohlenstoffführend, so dasjenige vom Meteoreisen von Kendall County, Texas (amorpher Kohlenstoff), aus der Sierra Déesa in Chile (Graphit); von Newstead in Roxberghire, Schottland (amorpher Kohlenstoff u. Graphit); von Novy-Urej, Krasnoslobodsk, Penza Gouvernement in Rufsland (schwarzer Diamant, wie durch JEROFEIEFF und LATCHINOF nachgewiesen); vom Cañon Diablo (amorpher Kohlenstoff, Graphit u. schwarzer, sowie durchsichtiger Diamant nebeneinander) (vergl. **92**. I. 870 u. **93**. I. 227). (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. II. 483. [7/10.*].) HAZARD.

Technische Chemie.

Francis Wyatt, *Die Fixation des atmosphärischen Stickstoffs und die Herstellung von Cyaniden und Ammoniak.* Die technische Herstellung von Cyaniden und Ammoniak mit Hilfe des atmosphärischen Stickstoffs ist seit 50 Jahren Gegenstand eines eingehenden Studiums. Nach Prüfung des Problems durch BUNSEN und PLAYFAIR im Jahre 1845 stellte REIKEN fest, dafs die Vereinigung des Kohlenstoffs mit Stickstoff bei Weifsglut vor sich geht. Technisch wurde die Frage zuerst von Possoz u. BOISSIER in Angriff genommen, welche in Grenelle bei Paris, dann in Newcastle-on-Tyne eine Fabrik zur Cyankalidarstellung begründeten. Der Prozefs bestand darin, Holzkohle mit gesättigter Pottaschelsg. zu tränken und das getrocknete Material in stark erhitzten Retorten zur Weifsglut zu bringen. Ein Teil der Verbrennungsgase, der sehr reich an Stickstoff war, wurde in einem Überhitzer ebenfalls auf Weifsglut gebracht und durch Pumpen in die Retorten gepreſst. Nach 10-stünd. Einw. erhielt man ca. 30% der Masse als Cyankalium. Das Unternehmen erwies sich jedoch als nicht rentabel. — 1862 versuchten MARGUERITE und SOURDEVAL ein Verf., welches auf der Einw. von Stickstoff auf Kohle und Barium beruhte. Das 1882 patentierte Verf. von LUDW. MOND beruht auf einem ähnlichen Prinzip. Beide sind jedoch ohne praktische Bedeutung. — Inzwischen ist nun erwiesen, dafs die eigentliche Rk. nur in ganz eng begrenztem Temperaturintervall und unter besonderen Bedingungen vor sich gehen kann. Zu letzteren gehört nach Ansicht des Vfs. die Anforderung, dafs wenigstens einer der beiden Körper in statu nascendi einwirken müsse. Mit der Erreichung des Zieles auf diesem Wege beschäftigte sich THOMAS B. FOGARTY. Er vergast Kohle in überhitzten Retorten und leitet die erhaltenen Prodd., bestehend aus Kohlenoxyden, Wasserstoff, Stickstoff, durch eine geeignete Retorte. Gleichzeitig preſst er in derselben Richtung in die Retorte ein abgemessenes Quantum von KW-stoffen, erhalten durch Verbrennen von Öl. Die gemischten Gase kommen mit fein verteiltem glühenden Kalk in Berührung, welcher von der Decke der Retorte herabrieselt. Die Gase enthalten keinen Sauerstoff und keine Kohlens. mehr. Die KW-

stoffe werden in Acetylen und schliefslich in freien Kohlenstoff und Wasserstoff zers., die sich mit dem Stickstoff bei Ggw. von Kalk zu Calciumcyanid verbinden. Ebenso erhält man natürlich auch Ammoniak und brennbare Gase.

Die experimentelle Unters. dieses Prozesses hat nun ergeben, dafs die günstigste Temperatur zur Bildung des Cyanides 2200—2300° F. (= 1220—1280° C.) ist. Bei dem Vers. aber, auch in dem FOGARTY'schen Ofen die Temperatur auf dieser Höhe zu halten, ergaben sich grofse Schwierigkeiten. Beim Anfang des Prozesses sank nämlich jedesmal die Temperatur auf 1700—1800° F. (= 944—1000° C.), was mit dem Auftreten von Acetylen, also dem Aufspalten der KW-stoffe, zusammenfiel. Die Temperatur stieg dann auf 1900° F., wobei sich in dem Gase keine Spur von Acetylen mehr fand. Nachdem es gelungen war, die Temperatur auf 2200—2300° F. zu halten, waren im Gase grofse Mengen Acetylen vorhanden, u. eine reichliche Cyanidbildung trat ein; sank der Temperaturgrad nur um wenig, so nahm auch die Acetylenmenge bedeutend wieder ab, obwohl noch Cyanid gebildet wurde. Das ganze Geheimnis u. der Schwerpunkt des FOGARTY-Prozesses besteht also in einem Erhitzen auf 2300° F. (= 1280° C.) u. einem Erhalten dieser Temperatur. Dabei ist noch Ausschluſs von Sauerstoff und Kohlens. u. Überschuſs von freiem Kohlenstoff unbedingt erforderlich. (Eng. and Mining Journ. **1895**. 123; Chem.-Ztg. **19**. Rep. 282.) MEYER.

Richard Lorenz, *Versuche zur Begründung eines gemeinsamen elektrolytischen Zink- und Bleigewinnungsverfahrens.* Das stets gemeinsame Vorkommen von Zink und Blei in den Erzen und die Schwierigkeit, mit der sich die beiden Metalle aus wss. Lagg. ihrer Salze elektrolytisch fällen lassen, bewog den Vf., ein elektrometallurgisches Verf. auszuarbeiten, welches auf der elektrolytischen Zerlegung der gemischten geschmolzenen Chloride und der fraktionierten Abscheidung der Metalle beruht, so dafs Blei und Zink von einander getrennt und in einem Prozefs ausgebracht werden können. Abgesehen von der technischen Seite dieser Frage hat dieselbe auch eine wissenschaftliche Bedeutung, insofern die Resultate der interessanten Unters. als ein Vorstudium für die Feststellung der Gesetze der Elektrolyse geschmolzener Salzgemische gelten können. — In Folgendem können nur die wichtigsten Ergebnisse kurze Erwähnung finden.

Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink. Hier tritt am meisten störend das W. auf, welches selbst dem im geschlossenen Gefäfs längere Zeit zu ruhigem Flufs geschmolzenen Salze anhaftet. Die direkte Elektrolyse im Tiegel gelingt aus diesem Grunde überhaupt unter keinen Umständen; nur bei Ggw. von Chlornatrium, welches ein wohldefiniertes Doppelsalz mit Chlorzink zu bilden scheint, findet eine Metallabscheidung statt, jedoch in durchaus ungenügender Menge. Dagegen läfst sich das in einem U-Rohr eingeschmolzene Chlorzink unter Anwendung von Kohleelektroden durch fortgesetzte Einw. des Stromes vollkommen entwässern. Die ersten abgeschiedenen Metallmengen enthalten die anderen verunreinigenden Metalle, von denen man das geschmolzene Chlorzink abgiefst, um dann bei Fortsetzung der Elektrolyse absolut reines Zink zu erhalten. Das chemisch reine Chlorzink bildet geschmolzen eine leicht bewegliche, stark lichtbrechende Fl., welche zu einer porzellanweifsen, spröden Masse erstarrt, die bedeutend hygroskopischer ist, als Phosphorpentoxyd.

Elektrolyse von geschmolzenem Bleichlorid. Dieselbe bietet bei gleicher Versuchsanordnung keine Schwierigkeiten.

Elektrolyse von geschmolzenem Kadmiumchlorid. Das Metall scheidet sich teils geschmolzen, teils in Form brauner Dämpfe ab.

Elektrolyse von geschmolzenem Chlorsilber. Der Vers. läfst sich infolge des hohen Schmelzpunktes des Chlorsilbers und des noch viel höheren des Silbers im Glasröhrchen nicht ausführen. Bemerkenswert ist, dafs sich sowohl ge-

schmolzenes Chlorzink wie Chlorblei in geschmolzenem Chlorsilber fast unbegrenzt lösen. Aus solchen Lsgg. scheidet sich bei der Elektrolyse stets zuerst das Silber ab, ehe die Abscheidung des anderen Metalls beginnt.

Elektrolyse von geschmolzenem und gelöstem Kupferchlorid. Die Elektrolyse des reinen geschmolzenen Kupferchlorids ist unter den eingehaltenen Bedingungen nicht ausführbar. Dagegen geht, wenn man das krystallisierte Salz in ein Bad von geschmolzenem Chlorzink bringt, bei der Elektrolyse unter Anwendung einer Kathode von geschmolzenem Zink alles Kupfer unter Bildung von Messing in das Zink.

Wie hieraus hervorgeht, sind Mischungen geschmolzener Metallchloride meist gute Elektrolyten, wie auch andere Versuche mit Chlorcalcium, Chlormagnesium, Alkalichloriden etc. bestätigten.

Die fraktionierte Elektrolyse läfst sich in grofsen Grenzen ziemlich unabhängig von der Klemmenspannung durchführen. Chlorsilberhaltiges Chlorzink scheidet zunächst das Silber ab, ebenso chlorsilberhaltiges Blei. Aus chlorbleihaltigem Chlorzink scheidet der Strom zunächst Blei, aus chlorkupferhaltigem Chlorzink zunächst Kupfer ab. Chlorzink, Chlorsilber und Chlorblei wird in der Weise zerlegt, dafs zuerst das Silber, dann das Blei, dann das Zink abgeschieden wird.

Es folgen die quantitativen Versuche. Dieselben können im einzelnen hier nicht wiedergegeben werden; doch mag als Beispiel die tabellarische Übersicht über den Gang der fraktionierten Elektrolyse der geschmolzenen Chloride von Zink u. Blei Platz finden:

	Ampèreminuten vom Beginn an gerechnet.	Zusammensetzung d. Regulus		
		Pb.	Cd.	Zn.
Fraktion 1 . . .	20	97,34	1,35	1,30
„ 2 . . .	115	14,71	0,62	84,54
„ 3 . . .	175	1,30	2,55	96,15
„ 4 . . .	215	1,23	1,37	97,30
„ 5 . . .	335	0,00	0,00	100,00
„ 6 . . .	455	0,00	0,00	100,00

In derselben Weise wurde durchgeführt die Trennung von Blei, Silber, Zink, welche ergab, dafs sich geschmolzenes Chlorzink elektrolytisch sowohl entbleien als auch entsilbern läfst. Allerdings war unter den eingehaltenen Bedingungen die Entsilberung von der Entbleiung nicht zu trennen. Es folgt in derselben Weise die vollständige Befreiung des Zinks von Silber unter Anwendung einer Kathode von geschmolzenem Blei oder Zink, und schliefslich die Trennung von Kupfer und Zink. Alle diese Verss. lehren die Anwendbarkeit eines kombinierten Cementations- und elektrolytischen Verfahrens.

Die folgenden Versuche beschäftigen sich mit der Bestimmung der Zersetzungsspannung der Bäder von reinem und technischem Chlorzink und von Chlorblei. Hieran schliefst sich ein Ausbringungsversuch, welcher mittels eines sehr einfachen, aber ingeniösen kleinen Apparates durchgeführt wurde. Derselbe ergab, dafs eine Badspannung von 0,9 Volt genügt, um annähernd die theoretische Menge Metall abzuscheiden.

Zum Schlufs giebt Vf. die Beschreibung des technischen Verfahrens, wie er sich dasselbe auf der Grundlage der gewonnenen Resultate denkt. Der Grundgedanke desselben ist, geröstete zink- u. bleihaltige Erze durch Auslaugen in Chloridgemische überzuführen, das Chloridgemisch einzuschmelzen und im geschmolzenen Zustande

zu elektrolysieren, so daſs Silber, Blei, Zink etc. der Reihe nach an der Kathode in geschmolzenem Zustande fraktioniert abgestochen werden, während gleichzeitig an der Anode Chlor entweicht, welches auf dem vom Verfasser angegebenen Wege in Salzsäure übergeführt wird. (Z. Anorg. Ch. **10**. 78—116. 18/9. [9/8.] Göttingen. Univ.-Laboratorium.) MEYER.

Marc Merle, *Übersicht über die Fortschritte in der Behandlung der Golderze.* Vf. bespricht in eingehender Weise die einzelnen Operationen der Goldgewinnung aus den Erzen: Das Rösten, die hierzu dienenden Öfen (mit Illustrationen), das Chlorations- u. Bromationsverf. u. den Cyankaliprozeſs. (Forts. folgt.) (Mon. scient. [4.] **11**. II. 685—701. Oktober.) MEYER.

H. C. Prinsen Geerligs, *Eine technisch angewandte Zuckerbildung aus Reis durch Pilze* (Schluſs zu S. 872). Wenn man einerseits reines Amylodextrin durch den Reispilz vollständig verzuckert und andererseits dasselbe Amylodextrin mittels Säure unter Druck hydrolysiert, so entstehen im ersteren Fall nur 68,5% Dextrose, während bei der Säureverzuckerung 110% Dextrose gebildet werden. Bei der Pilzverzuckerung wurden also von 100 Tln. wirklich gebildeter Dextrose nur 61,7 Tle. zurückgewonnen, während der Rest veratmet worden war. Bei einem Klebreis wurden 63,45% Dextrose erhalten, während noch etwa 2,75% Stärke (Granulose) übrig geblieben waren, welche der Pilz nicht angreift, entsprechend 3,05% Dextrose. Durch chemische Mittel konnten aus Klebreis 92,6% Zucker gebildet werden; hier waren also 71,6% wiedergefunden. In derselben Weise wurden untersucht: Reis, Arrow-root, Kartoffelstärke, Weizenmehl und Maismehl und aus den Mengen gefundener Dextrose die der wirklich gebildeten berechnet, wobei angenommen wurde, daſs von der wirklich gebildeten Dextrosemenge nur 66,6% (das Mittel von 61,7 und 71,6) zurückgefunden wird. Das Ergebnis mit der Berechnung der verschiedenen Stärkebestandteile in den untersuchten Materialien enthält folgende Tabelle:

Namen des Materials	I. Stärke	II. Gefundene Dextrose	III. Wirklich gebildete Dextrose	IV. Aus III. berechnet Dextrin und Amylodextrin	V. Gehalt der Stärke an Dextrin und Amylodextrin	VI. Gehalt der Stärke an Granulose
	Prozente	Prozente	Prozente	Prozente	Prozente	Prozente
Reis	75	44,0	66,0	59,4	79,0	21
Arrow-root . .	100	16,0	24,0	21,6	22,0	78
Kartoffelstärke .	100	8,0	12,0	10,8	11,0	89
Weizenmehl .	75	29,0	43,5	39,15	52,0	48
Maismehl . .	70	8,0	12,0	10,8	15,0	85
Klebreis . . .	83	63,5	89,55	80,60	97,1	2,9
Amylodextrin .	—	61,7	110,0	100,0	100,0	—

Die verschiedenen stärkehaltigen Prodd. sind also durch das Pilzferment in ganz verschiedenem Grade verzuckerbar. Daſs thatsächlich ein Ferment vorhanden ist, wurde durch die hydrolysierende Wirksamkeit eines Glycerinextraktes einer Klebreiskultur des Pilzes festgestellt. — Von Interesse ist, daſs man in diesem Pilz ein Mittel hat, um die Zus. der Stärke, wenigstens annähernd, zu bestimmen. (Chem.-Ztg. **19**. 1805—6. 5/10. Kagok-Tegal [Java].) MEYER.

W. P. Kirchhoff u. F. C. Thiele, *Zuckerrohrsaftreinigung in Louisiana.* Vff. berichten über die Zuckerrohrsaftreinigung in Louisiana. Es sind dort fast nur veraltete und unrationelle Verff. in Anwendung, und die Betriebsaufsicht liegt meist in

den Händen der Zuckerkocher. Von den angeführten Methoden sei nur erwähnt, daſs neuerdings zur Reinigung der Rohsäfte Überhitzung unter Druck angewandt wird, jedoch sind die erhaltenen Resultate nicht sehr ermutigend. Einer Behandlung des Rohrzuckersaftes nach Art des Rübensaftes, mit Kalk und Kohlensäure, sind die Pflanzer entschieden abgeneigt. Sie behaupten, daſs der Saft dadurch zum Verkochen ungeeignet wird und keinen guten Zucker mehr liefert, eine Ansicht, die wohl auf fehlerhaft angestellte Versuche zurückzuführen ist. (Chem.-Ztg. 19. 1830—31. 9/10.)
MEYER.

G. Kassner, *Ein neues Verfahren zur Gewinnung und Trennung von Rohrzucker und anderen Zuckerarten aus unreinen, fremde Stoffe enthaltenden Zuckerlösungen, wie z. B. aus Melasse, Pflanzensäften u. dgl.* Bei Verss., die Melasse durch Ba-Orthoplumbat (Ba_2PbO_4) zu entzuckern, beobachtete Vf. die Abscheidung von Zucker in hirsekorngroſsen Sphärokrystallen von der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_{11}.Pb_2 + 5\,H_2O$. Die Löslichkeit dieser Verb. in W. von gewöhnlicher Temperatur fand er 1 : 10 591, in h. W. 1 : 2000. (DUBRUNFAUT erhielt diesen Körper durch Fällen von Zuckerlsg. mit ammoniakalischem Pb-Acetat.) In der Absicht, auf die Eigenschaften dieses zweibasischen Pb-Saccharates einen Kreisprozeſs zur Abscheidung des Zuckers aus Melassen zu gründen, suchte Vf. praktische Bedingungen für die Bildung der Verb. aus PbO und Zuckerlsg. Um in bequemer Weise eine quantitative Vereinigung von Pb und Zucker zu erreichen, machte es sich erforderlich, einen beträchtlichen Überschuſs PbO, auf 500 Teile Zucker 800 Teile PbO (theoretisch nur 650 nötig), anzuwenden und die Konzentration der Zuckerlsg., bezw. Melasse so zu wählen, daſs beim Einrühren des PbO ein dicker Brei entstand. Durch diese Konsistenz des Reaktionsgemisches wurde ein Zubodensinken des PbO verhindert, und in dem so auch bei längerem Stehen sich nicht trennenden Gemisch vollzog sich die quantitative Umsetzung binnen 24 Stunden, ohne daſs der Prozeſs durch Umrühren hätte zu Ende gebracht werden müssen. Die Löslichkeit des Saccharates wurde nach Verss. des Vf. durch die in der Melasse anwesenden Salze (Ammoniumsalze, Alkalinitrate und Acetate) nur in der Wärme merklich erhöht. Durch Abpressen, Zentrifugieren oder Absaugen wird die konz. Mutterlauge für sich gewonnen. Dieselbe läſst sich mit Leichtigkeit auf Pottasche verarbeiten. Die weitere Reinigung des Saccharates läſst sich ohne Schwierigkeit durch Waschen erst mit wenig, dann mit viel h. W. erreichen. Von technischer Wichtigkeit für das Auswaschen ist die Erzielung von Sphärokrystallen, da dieselben sich leicht zu Boden setzen und schon durch Schlämmen weitgehend gereinigt werden können; sie hinterbleiben als schönes, weiſses Produkt. Vor der Herstellung des Saccharates empfiehlt sich bei Pflanzensäften eine Behandlung mit CaO oder Pb-Essig, um Nichtzuckerstoffe thunlichst aus der Zuckerlsg. zu entfernen. — In das Saccharat mit eingehende Pb-Verbb. organischer und unorganischer Nichtzuckerstoffe erschweren die Gewinnung des Zuckers aus dem Saccharat nicht, da nach den Verss. des Vf. bei Zers. mit CO_2 jene verunreinigenden Pb-Verbb. weit schwerer als das Saccharat angegriffen werden. Bei Saturation mit CO_2 kann man zur Erzielung konz. Zuckerlsgg. einen dicken Brei aus Saccharat und W. anwenden. Die Saturation beschleunigt sich in dem Maſse, als durch Zers. der Brei dünnflüssiger wird. Das Ende der Saturation läſst sich an dem raschen Absetzen des basischen Pb-Carbonats erkennen, sowie unter dem Mkr. an dem Verschwinden der nadelförmigen Krystalle des Saccharats aus dem Schlamm. Aus Melasse wurde so eine schwach gelbliche Zuckerlsg. erhalten, deren gutes Krystallisationsvermögen anzeigte, daſs nur geringe Mengen fremder Stoffe vorhanden sein konnten. Die Lsg. war indes nur dann frei von Spuren Pb, wenn die Melasse alkalisch und möglichst frei von Invertzucker war (Lävulose löst Pb-Carbonat). Bei Anwesenheit gröſserer Mengen Invertzucker muſs Pb durch H_2S oder durch CaS und folgendes Einleiten von CO_2 abgeschieden werden. Vf. beobachtete, daſs das Pb-Disaccharat durch

Invertzuckerlsg. gel. wird, worauf nach einiger Zeit ein äufserst feiner, amorpher Nd. der Glukose-Pb-Verb. ausfällt. Weitere Verss. zeigten, dafs durch PbO eine Trennung der Glukose von der Saccharose in für praktische Zwecke genügender Weise möglich ist, wenn die Lsg. zuerst mit etwa 1½ Moleküle PbO auf 1 Molekül Glukose zur Abscheidung der letzteren behandelt wird. Für das Molekül des Rohrzuckers wären meist 2 Mol. PbO zur Abscheidung ausreichend, doch wird dieses Quantum bei Ggw. fremder Pb fällender Körper zu erhöhen sein.

Die Regeneration des PbO aus dem Schlamm läfst sich ohne Schwierigkeit bewirken, da Glühen an der Luft bei schwacher Glühhitze das Carbonat (bei 250° zers.) leicht in PbO überführt; hierbei genügt oft das Verbrennen der im Schlamm vorhandenen organischen Substanzen, um die zur Fortführung des eingeleiteten Prozesses nötige Wärme zu liefern. Durch Erhitzen in geschlossenen Behältern läfst sich die entweichende CO_2 in konz. Form zurückgewinnen. Vf. fand eine so gewonnene CO_2, bestehend aus 92% CO_2, 4% CO, 4% N. Eine schädliche Anreicherung von $PbSO_4$ ist nicht zu befürchten, da in der alkalischen Fl. $PbSO_4$ wieder umgesetzt u. H_2SO_4 mit der Fl. entfernt würde. CaO kann sich eher aus der Melasse in dem Pb-Nd. nach langem Gebrauche aufhäufen; in diesem Falle wäre das Pb durch eine Reduktionsschmelze wieder zu gewinnen. In einer Anmerkung wahrt Vf. seine Priorität gegen ein von A. Wohl angemeldetes Patent für Abscheidung von Zucker als Pb-Saccharat. (Dingl. Pol. J. **298**. 65—72. Münster i. W.) Schmitz-Dumont.

E. Kröber, *Über das Vorkommen eines glykasischen und die Abwesenheit eines Saccharose invertierenden Enzyms im Malze.* Von Morris (**93**. I. 837) ist entgegen den Angaben von Géduld die Behauptung aufgestellt worden, dafs Glykase im Malze nicht vorkomme, und die gefundene Dextrose aus dem Malzauszuge herstamme. Vf. konstatierte bei der Nachprüfung der Verss., dafs im Malz keine nennenswerte Menge von Maltose vorhanden ist und auch beim Digerieren mit W. von 15° nicht oder nur in minimalen Mengen gebildet wird. Wahrscheinlich werden entstehende geringe Maltosemengen durch die Glykase des Malzes sofort in Dextrose übergeführt. Als Glykosazon bildende Zucker kommen für die bei 15° hergestellten wss. Malzauszüge nur Saccharose, Lävulose und Dextrose in Betracht. Das sehr schwankende Verhältnis zwischen Osazon bildendem und reduzierendem Zucker läfst ferner den Schluſs zu, dafs die Saccharose (u. Lävulose) in sehr wechselnder Menge neben der Dextrose auftritt. Durch einstündige Digestion bei 70° wurde in einem Malzauszug aufserdem nicht mehr Dextrosazon erhalten, als durch gleichdauernde Digestion bei 15°. Die gröfsten Mengen Dextrosazon ergaben die bei 55° erhaltenen Malzauszüge; es mufs also im Malz ein glykasisches Enzym vorhanden sein, das beim Maischen beträchtliche Mengen Dextrose bildet. In jedem Vers. ergab ferner das helle Malz die gröfsten, das hochabgedarrte bayerische Malz die niedrigsten Mengen Dextrose. Eine Inversion der zu Grünmalz zugesetzten Saccharose hatte in keinem Falle stattgefunden. Ebenso wurde auch konstatiert, dafs durch das Darren ein Teil des im Grünmalz vorhandenen reduzierenden Zuckers in weniger stark reduzierende Prodd. übergeführt, u. zwar umsomehr, je höher abgedarrt wurde. — Das beobachtete glykasische Enzym scheint bei 55° C. am energischsten seine Wirkung zu entfalten. (Z. ges. Brauw. **18**. 325—27. 334—36. Gärungschem. Lab. d. techn. Hochsch. München.) Proskauer.

W. Windisch, *Über die Verwendung des Formaldehyds in der Brauerei.* Vf. hat in früheren Abhandlungen (**95**. I. 276) auf die Verwendung des gasförmigen Formaldehyds, den man am zweckmäfsigsten und billigsten durch unvollkommene Verbrennung von Methylalkohol mittels der Jaeger'schen Ozonlampe oder einer nach diesem Modell hergestellten Spirituslampe erzeugt, zur Vertilgung des Schimmels und von Bakterienwucherungen in Kellern, Tonnen, überhaupt in Brauereiräumlichkeiten hingewiesen. Amerikanische Brauereien verwenden das Formaldehyd in der

Weise, daſs eine Unze Formalin in eine Gallone W. eingerührt und die Innenwände der Ruh- und Spanfässer, nachdem sie gründlich mit W. gereinigt sind, mit einer Bürste oder einem Pinsel mit dieser Fl. abgewaschen werden. Die Chicagoer Versuchs-Station für Brauerei hat Verss. angestellt, auf Grund derselben verwarfen aber die amerikan. Versuchsanstalten die Anwendung des Formaldehyds in jeglicher Form. Abgesehen von der nachteiligen Wirkung auf das Bier sei der Formaldehyd selbst noch stark giftig, was allein genügen würde, ihn von der Brauerei fernzuhalten. Diese Schlüsse sind nach Vf. zu weitgehend. Das Ausspülen der Flaschen mit Formalin oder der Zusatz desselben zum Bier ist niemals von ihm in Vorschlag gebracht worden. In erster Linie wird der Formaldehyd nur zur Desinfektion von Räumen etc., wobei die Schädlichkeit nicht in Betracht kommt, vom Vf. ins Auge gefaſst. (Wie direkte Verss., von anderer Seite angestellt, bewiesen, schadet eine formaldehydhaltige Luft dem Menschen nicht, dieselbe bewirkt anfangs einige Unannehmlichkeiten, jedoch gewöhnt sich der Mensch schnell an eine solche Atmosphäre, ohne an seiner Gesundheit geschädigt zu werden. D. Ref..) Die Formaldehyddämpfe können nach erfolgter Einw. durch Lüften der Räume wieder aus diesen beseitigt werden. Selbst bei der Desinfektion der Lagerfässer ist der Aldehyd durch Nachspülen mit heiſsem W. wieder zu entfernen. Das Antinonin ist auch giftig, und doch wird es mit Erfolg zum Desinfizieren der Keller gebraucht. Vf. führt Verss. von A. Herzfeld (S. 324) u. Teller an, um die stark keimtötende Wirk. der Formaldehyddämpfe zu demonstrieren. Die Woussen'schen Mitteilungen zeigen ferner, daſs die Hefe auf die hier in Betracht kommenden, geringen Formaldehydmengen nicht reagiert. Den belgischen Brauereien ist zwar der Zusatz von Ameisens., aber nicht derjenige von Formaldehyd untersagt. (Wchschr. Brauerei **12**. 909—10. 20/9. [Berlin.].) Proskauer.

Hantke, *Zur Kenntnis der stickstoffhaltigen Körper in Bierwürzen vor und nach der Vergärung.* Vf. stellte durch Verss. fest, daſs von den im Malz vorhandenen Stickstoffverbb. in Lsg. gehen bei 18° R. und 16-stündigem Maischen 31,78% des vorhandenen N bei 1-stündigem Maischen und 30° R. 52,16%; 40° R. 37,51%; 50° R. 32,75%; 60° R. 32,80%. Maischen bei 30° giebt demnach die eiweiſsreichste Würze. Analog gelangte er zu folgenden Resultaten: Maischen bei 40° R. giebt am wenigsten koagulierbares Eiweiſs (14,18% des N) und scheinbar die günstigste Peptonisierung. Durch Hopfenzusatz wird die N-Ausscheidung proportional vermehrt, am geringsten ist der Verlust in einer bei 40° erzeugten Würze (17,91% des N; bei 18° 46,5, bei 60° 53,8%). Maischen bei 40° R. giebt die meiste Hefenahrung; 58,20% des hierin gel. N wurden bei der Gärung von der Hefe verbraucht. Maischen bei 30° giebt das Maximum an Stickstoffkörpern, welche im Bier verbleiben und dasselbe vollmundig machen. Verss., ob nach der Gärung noch von diesen Verbb. ausgeschieden wird, will Verf. ausführen. (The Brewer and Maltster **1895**. 1148; Wchschr. Brauerei **1896**. 983.) Schmitz-Dumont.

Patente.

P. Schultze, Berlin, *Darstellung von Benzoësäure, bezw. Benzaldehyd.* Wasser wirkt auf Benzotrichlorid und Benzalchlorid erst bei höherer Temperatur, bei 140 bis 190°, in geschlossenen Gefäſsen unter Bildung von Benzoësäure, bezw. Benzaldehyd ein. Nach vorliegender Erfindung findet eine Umsetzung zwischen den Chloriden und Wasser schon bei gewöhnlichem Druck und bei Wassertemperatur statt, wenn zuvor in dem betreffenden Chloride eine kleine Menge irgend eines gut getrockneten Eisensalzes (z. B. Ferribenzoat), als eines die Reaktion einleitenden Agens, gelöst worden ist; an der Berührungsstelle der Wasser- und der Chloridschicht beginnt alsbald

bald eine gleichmäfsige Entwickelung von Chlorwasserstoff, welcher in üblicher Weise kondensiert wird. Ein Zusatz eines Alkali zum Wasser beeinträchtigt die Reaktion nicht; man gewinnt nur dementsprechend weniger Chlorwasserstoff. (Patentbl. **16**. 695. DRP. 82 927. 12/6. 94.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von m-Oxyphenyl-p-amido-o-toluidin.* Das m-Toluylendiamin reagiert leicht mit Resorcin, wenn es mit demselben ohne oder mit Kondensationsmitteln, wie z. B. Säuren, Chlorcalcium, Chlorzink etc., auf höhere Temperaturen erhitzt wird. Dabei tritt nur die in der Paradestellung befindliche Amidogruppe in Reaktion. Das Kondensationsprodukt stellt das m-Oxyphenyl-p-amido-o-toluidin dar. Das m-Oxyphenyl-p-amido-o-toluidin ist in kaltem Alkohol ziemlich leicht, in heifsem leicht, in verdünntem Alkohol viel schwerer löslich. In Wasser ist es schwer löslich, desgleichen in Benzol. Es krystallisiert aus Wasser, Alkohol oder Benzol in silberglänzenden Blättchen, die bei 177 bis 178° schmelzen. In Ligroin ist es sehr wenig löslich. Es läfst sich diazotieren, die Diazoverbindung ist leichtlöslich und giebt mit Aminen und Phenolen Farbstoffe. Ferner läfst sich die Base sowohl in saurer als alkalischer Lösung mit Diazoverbindungen kuppeln. Das m-Oxyphenyl-p-amido-o-toluidin soll als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Farbstoffen dienen. (Patentbl. **16**. 676. DRP. 82 640. 7/8. 94.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Trennung zweier aus α_1-Naphtylamin-β_2-β_3-disulfosäure erhältlichen Amidonaphtolsulfosäuren.* Die Untersuchung der α_1-Naphtylamin-β_2-β_3-disulfosäure, die nach dem Patent Nr. 27 346 in analoger Weise aus der sogenannten α-Naphtalindisulfosäure von Ebert und Merz entsteht, auf ihr Verhalten in der Alkalischmelze hat ergeben, dafs entgegen den bisher gemachten Erfahrungen die Natronschmelze im vorliegenden Falle nicht einheitlich verläuft, dafs vielmehr die beiden Säuren α_1-Amido-β_2-naphtol-β_3-sulfosäure und α_1-Amido-β_3-naphtol-β_2-sulfosäure nebeneinander entstehen. Das Gemisch läfst sich durch fraktioniertes Ausfällen der Natronsalze mit Kochsalz zerlegen, und es liefert dann jede der beiden Säuren für sich bei der Kombination mit Diazoverbindungen brauchbare und zum Teil sehr wertvolle Farbstoffe. (Patentbl. **16**. 676. DRP. 82 676. 4/2. 94.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung der α_1-α_4-Amidonaphtol-β_4-sulfosäure.* Eine neue isomere Monosulfosäure des α_1-α_4-Amidonaphthols, die β_4-Sulfosäure, entsteht, wenn dasselbe mit einer etwa 75%ig. Schwefelsäure auf 130—160° erhitzt wird. Die neue Säure unterscheidet sich von der α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure, welche nach dem Verfahren des Patents Nr. 62 289 entsteht, dadurch, dafs sie beim Kochen mit Wasser und kohlensaurem Kalk ein nahezu unlösliches Kalksalz bildet, während die α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure in ein unter gleichen Bedingungen leicht lösliches Kalksalz übergeht. Die Diazoverbindung der Säure giebt mit R-Salz einen bordeauxroten Farbstoff. (Patentbl. **16**. 723. DRP. 82 900. 1/6. 94.)

A. Liebrecht, Wien, u. **F. Röhmann**, Breslau, *Darstellung einer festen Silberverbindung, deren wässerige Lösung weder durch Eiweifs, noch durch Kochsalz gefällt wird.* Gelöste Silbersalze (z. B. Silbernitrat) werden mit neutralen Lösungen der Caseïnalkaliverbindungen gemischt und diese Lösungen entweder mit Alkohol gefällt oder im Vakuum eingedampft; nach dem Trocknen des erzeugten Niederschlages, bezw. nach dem Zerkleinern des verbleibenden Rückstandes erhält man ein weifses, sich in Wasser mit neutraler Reaktion lösendes Pulver. Wegen seiner neutralen Reaktion, sowie wegen seiner eigenartigen Bindung wirkt es nicht reizend, ja nicht einmal schmerzerregend, wie die bisher in der Medizin verwendeten Silberpräparate (Argentum nitricum und Argentamin). (Patentbl. **16**. 695. DRP. 82 951. 6/5. 94.)

M. Richter, Hamburg, *Verhütung der Selbstentzündung flüssiger Kohlenwasserstoffe.* Das Verfahren bezweckt, die besonders in chemischen Wäschereien vorkommenden, auf Reibungselektrizität zurückzuführenden Selbstentzündungen der zur Trockenwäsche als Waschmittel benutzten flüssigen KW-stoffe (Bzn., Naphta, Gasolin, Petroläther, Petroleum, Bzl., Toluol) und die durch sie verursachten, höchst gefährlichen Benzinbrände zu verhüten, und besteht im Zusatz einer klaren Auflösung eines wasserfreien, fettsauren Salzes in den betreffenden KW-stoffen zu den Waschmitteln; besonders wird unter dem Namen „Antibenzinpyrin" die ölsaure Magnesia angewandt,

welche schon in Lsg. von 0,01—0,1% wirkt, andere Salze, z. B. ölsaure Thonerde und ölsaurer Kalk, wirken viel schwächer. Das Antibenzinpyrin soll die Erregung von Reibungselektrizität so vollständig verhindern, daſs sogar das feinfühlige Elektroskop ruhig bleibt. Die fettsauren Salze lösen sich in den KW-stoffen nur in vollkommen wasserfreiem Zustande. (Patentbl. **16**. 710. DRP. 83 048. 14/10. 93.)

Gesellschaft Frank W. Clark & Co., London, *Apparat zum Destillieren kontinuierlich zugeführter Flüssigkeiten.* Zwei geneigt liegende Kessel umschlieſsen ein Bündel von Rohren, in denen die Verdampfung einerseits und die Kondensation andererseits dadurch erfolgt, daſs die Rohre in dem einen Kessel von Dampf oder einer Heizflüssigkeit, die im anderen Kessel dagegen von einer Kühlflüssigkeit umgeben werden. Durch geeignete Verteilungsvorrichtungen läſst man die zu destillierende Flüssigkeit in dem einen erwärmten Rohrbündel hinabrieseln, während man einen Luftstrom in entgegengesetzter Richtung hindurchführt. Der mit Dämpfen beladene Luftstrom muſs hierauf das gekühlte Rohrbündel passieren, um die kondensierbaren Anteile daselbst abzuscheiden. Er kehrt hierauf in geschlossenem Kreislauf in das der Verdampfung dienende Rohrbündel zurück. (Patentbl. **16**. 675. DRP. 82 391. 3/3. 94.)

H. A. Frasch, Cleveland, Staat Ohio, *Darstellung konzentrierter Salpetersäure.* Die aus dem Salpetersäuredestillationsgefäſs entweichenden Dämpfe werden vor ihrer Kondensation bei einer über dem Siedepunkt der Salpetersäure liegenden Temperatur, z. B. in einem Kolonnenapparate, der Einwirkung wasserentziehender Mittel, wie Schwefelsäure u. s. w., ausgesetzt. Zwecks Aufrechterhaltung der notwendigen hohen Temperatur werden dem Kolonnenapparat zweckmäſsig noch heiſse Gase zugeleitet. (Patentbl. **16**. 690. DRP. 82 573. 26/5. 93.)

N. Basset und **Wl. v. Baranoff**, Paris, *Darstellung von Ätzalkalien und Chlor, bezw. Salzsäure aus Chloralkalien.* Das neue Verfahren besteht in einer rationellen Vereinigung an sich bekannter Prozesse, wodurch unliebsame Nebenprodukte möglichst vermieden werden. Die aus Calciumsulfat durch Reduktion mittels Kohle und Verbrennung des aus dem so gebildeten Schwefelcalcium mittels Kohlensäure ausgetriebenen Schwefelwasserstoffs gewonnene schweflige Säure dient einerseits durch Einwirkung auf Chloralkali nach HARGREAVES, andererseits durch Einwirkung auf Tricalciumphosphat zur Darstellung von Alkalisulfat und Monocalciumphosphat, durch deren gegenseitige Einw. dann ein Teil des als Ausgangsmaterial dienenden Calciumsulfats und Alkaliphosphat erhalten wird; letzteres wird durch Kaustisieren mittels Ätzkalks in Ätzalkali, unter Wiedergewinnung des Tricalciumphosphats, übergeführt. (Patentbl. **16**. 690. DRP. 82 651. 10/11. 94.)

E. de Haën, List vor Hannover, *Darstellung von Alkalisuperoxyd, bezw. Erdalkalisuperoxyd.* Ein Gemenge von Alkalinitrat mit Calcium- oder Magnesiumoxyd wird bis zur Rotglut erhitzt, wodurch eine poröse, Alkalioxyd enthaltende Masse entsteht. Letzteres vermag aus bei 300—500° C. hindurchgeleiteter Luft Sauerstoff aufzunehmen und sich hierdurch zu Superoxyd zu oxydieren. Die Superoxyde der Erdalkalien erhält man aus denen der Alkalien durch Umsetzung in wässeriger Lsg. (Patentbl. **16**. 695. DRP. 82 982. 1/11. 94.)

G. Kaſsner, Münster i. W., *Herstellung von Erdalkalisalzen der Polybleisäuren.* Die Erdalkalisalze von Polybleisäuren, z. B. der Dibleisäure, werden aus den Orthoplumbaten dargestellt, indem man letztere mit W. zu einem Brei anreibt und in Druckapparaten auf etwa 150—200° erhitzt. Die Rk. erfolgt nach der Gleichung:

$$2Ca_2PbO_4 + 4H_2O = 3Ca(OH)_2 + H_2CaPb_2O_6.$$

Durch vorsichtiges Erhitzen dieses sauren Kalksalzes entsteht unter Wasserabspaltung das neutrale Salz $CaPb_2O_5$. Aus den Salzen der Dibleisäure lassen sich die der Tribleisäure herstellen, indem man ihnen ein Teil des Erdalkali entzieht, und zwar am besten mittels Essigsäure oder Salpetersäure. Die beschriebenen Salze finden als Oxydationsmittel in der Zeugdruckerei, zur Herstellung von Firnis, von Zündrequisiten etc. Verwendung. (Patentbl. **16**. 675. DRP. 82 583. 1/8. 94.)

Schluſs der Redaktion: den 12. Nov. 1895.

Chemisches Central-Blatt.

1895 Band II. Nr. 23. 4. Dezember.

Apparate.

H. N. Warren, *Eine neue Form von Akkumulatoren.* Die negative Platte wird dargestellt, indem schwammiges, durch Zink aus einer Lsg. von Bleiacetat gefälltes Blei zusammengepreſst und mit einem Überzug auf beiden Seiten versehen wird, der durch Schmelzen von Blei mit 40% Glätte und Umrühren des Gemisches, bis es erstarrt, bereitet wird. Für die Anode schmilzt man Blei mit Bariumcarbonat und rührt das Gemenge lebhaft, bis es erstarrt. Aus dem hierbei erhaltenen körnigen Pulver wird durch HCl das Bariumcarbonat ausgezogen, u. das sehr reine Blei wird mit Bleisuperoxyd zusammengepreſst. Der Widerstand der Elektroden soll sehr gering und die Wiedergewinnung der Elektrizität eine sehr gute sein. (Chem. News **72**. 211. 1/11.) BODLÄNDER.

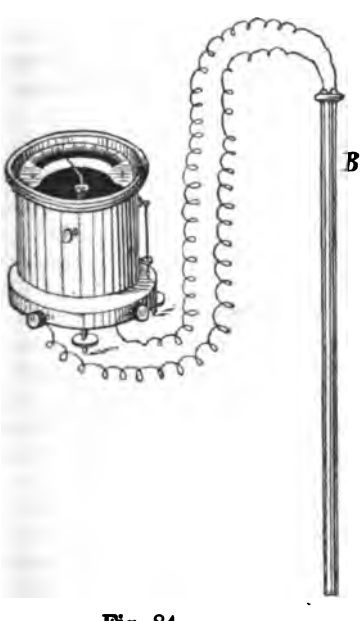


Fig. 84.

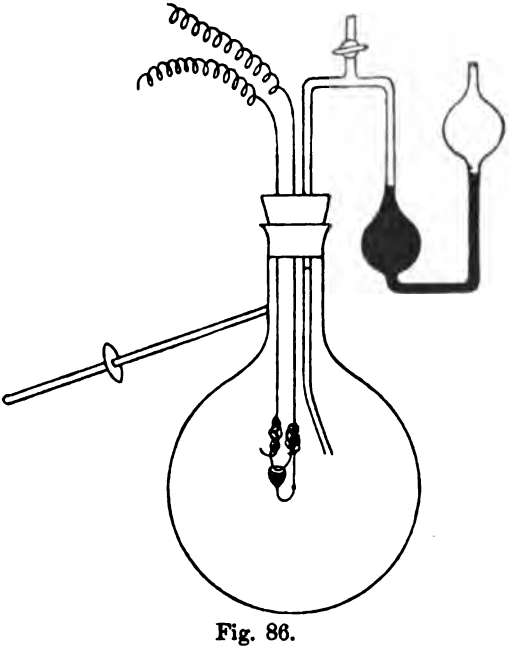


Fig. 86.

W. C. Heräus, *Das Le Chatelier-Pyrometer.* Zu den früher über dieses Pyrometer gemachten Angaben (S. 425 und **95**. I. 195) sei noch folgendes aus vorliegender Abhandlung zugefügt: Das mit dem Thermoelement (*B* in Fig. 84) verbundene Galvanometer gestattet Messungen von 0—1600°. Fig. 85 S. 1026 zeigt die Anordnung des Thermoelementes, dessen Drähte durch eine Porzellankapillare von einander isoliert in einem aufsen glasierten Porzellanrohr (Schutz der Drähte vor Heizgasen u. Kohle)

angebracht sind. Der Apparat hat sich bereits in der königl. Porzellanmanufaktur Berlin u. im Laboratorium von BUNTE-Karlsruhe gut bewährt. (Ztschr. Elektrotechn. und Elektrochemie **1895**. 276 und 277.) SCHMITZ-DUMONT.

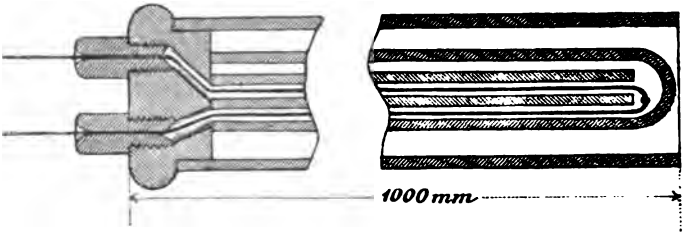
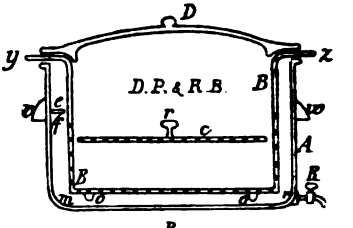


Fig. 85.

W. R. Hodgkinson, *Vorlesungsapparat.* (Figur 86 S. 1025.) Der Apparat dient dazu, die Volumänderungen beim Verbrennen fester Körper in Luft oder Sauerstoff zu demonstrieren. Die zu verbrennende Substanz wird in dem Platinlöffel in den Kolben eingeführt und elektrisch auf die Verbrennungstemperatur erhitzt. Durch das seitliche Rohr u. das mit Hahn versehene Ansatzrohr des Quecksilbermanometers kann nach Einführung der Substanz der Kolben mit Sauerstoff gefüllt werden. Die besondere Form des Manometers schliefst aus, dafs bei zu grofser Expansion der Gase bei der Verbrennung der Kolben platzt. Man kann rohe Messungen des entstandenen Druckes, resp. der Volumveränderung bei der Verbrennung mit dem App. ausführen. (Chem. News **72**. 180—81. 11/10.) BODLÄNDER.

Fig. 87.



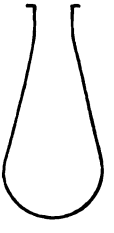


Fig. 89.

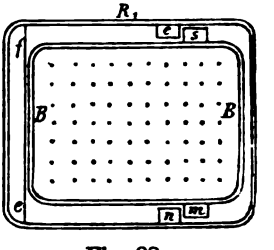


Fig. 88.

Peters u. Rost, *Neue Laboratoriumsapparate.* Korkbohr- und Locheisenschärfer (Fig. 87) besteht aus dem Kegel *a*, dem kegelförmig ausgebohrten Cylinder *b*, beide Teile aus feinkörnigem Schmiergel gepreſst, und der hölzernen Handhabe *c*. Vor den bisher üblichen hat dieser Schärfer den Vorzug, keine Scharten in die Korkbohrer zu reifsen. — Putzgefäfs zum Reinigen einer grofsen Anzahl Reagensgläser in Fig. 88 im vertikalen, in Fig. 88—89 im horizontalen Durchschnitt dargestellt. In dem Thongefäfs *A* hängt das Thongefäfs *B*, dessen Boden und unterer

Teile der Wände durchlocht sind. *c* ist eine starke durchlochte Thonplatte, welche das Schwimmen der Röhrchen verhindert. Der Apparat wird bis über *c* mit S. gefüllt, nach genügender Einw. der S., *B* hochgehoben und zum Abtropfen durch seitliches Verschieben mit einer Kante auf die Leiste *cf* und mit den Ansätzen *ms* auf die Vorsprünge *rn* des Gefäfses *A* gesetzt. — Erlenmeyerkolben, wie Fig. 89 zeigt, mit einem runden Boden und weiten Hals versehen, vereinigt die Vorzüge der Rundkolben mit denen der ERLENMEYER'schen. Genannte Apparate werden von der Firma Dr. PETERS und ROST, Berlin N 4 gefertigt. (Z. Angew. Chem. **1895**. 594.)

SCHMITZ-DUMONT.

Allgemeine und physikalische Chemie.

H. Carrington Bolton, *Der letzte Schüler von Hermes trismegistos.* In New-York wurde noch in diesem Jahre ein Betrüger verurteilt, der unter dem Vorgeben, den Stein der Weisen zu besitzen, leichtgläubigen und habgierigen Leuten Geld entlockt hatte. (Chem. News **72**. 199—200. 25/10.) BODLÄNDER.

J. W. Brühl, *Spektrochemie des Stickstoffes. Dritte Mitteilung.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2388—93. 28/10. — C. **95**. I. 732.) BODLÄNDER.

J. W. Brühl, *Spektrochemie des Stickstoffes. Vierte Mitteilung.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2393—99. 28/10. — C. **95**. I. 865.) BODLÄNDER.

J. W. Brühl, *Spektrochemie des Sticktoffes. Fünfte Mitteilung.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2399—2406. — C. **95**. I. 865.) BODLÄNDER.

J. M. Eder u. E. Valenta, *Über das rote Spektrum des Argons.* Durch LORD RAYLEIGH haben die Vff. Argongas erhalten, welches von GOETZE in Leipzig mit gröfster Sorgfalt in Vakuumröhren gefüllt wurde. Der Druck in diesen Röhren betrug 1—3 mm. Zur spektralanalytischen Unters. des Argons bedienten sie sich eines sehr lichtstarken Konkavgitters von $^3/_4$ m Krümmungsradius u. der photographischen Methode. Sie mafsen das Spektrum zweiter Ordnung und bezogen die Wellenlängen der Linien auf ROWLAND's Standards. Sie untersuchten das rote und blaue Argonspektrum, welche Spektren erhalten werden, wenn man gemäfs der Angaben von CROOKES mit schwachen Funken ohne Leydener Flaschen, resp. mit Flaschenfunken arbeitet. Für das rote Argonspektrum erhielten sie die nachfolgenden Zahlen. Darunter sind die mit * bezeichneten Linien der Tabelle auch im blauen Argonspektrum vorhanden, die übrigen Linien sind dem roten Argonspektrum allein eigentümlich. Als besonders charakteristische Linien des roten Argonspektrums sind die Hauptlinien: λ = 4628,56, 4596,22, 4522,49, 4510,85, 4300,18, 4272,27, 4259,42, 4251,25 — besonders die Gruppe 4200,76, 4198,42, 4182,07, 4164,36, 4158,63, ferner 4044,56, 3949,13, 3834,83 zu erwähnen. Dies gilt natürlich nur für den von Vff. untersuchten Bezirk, und die Vff. werden weitere Messungen demnächst in den Schriften der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien veröffentlichen. Zu bemerken wäre auch, dafs das rote Argonspektrum dann gut aufgelöst ist, wenn die Doppellinie $\lambda \begin{cases} 4191{,}15 \\ 4190{,}75 \end{cases}$ gut getrennt erscheint. Sollte das blaue und rote Argonspektrum zwei Elementen angehören, was keineswegs unwahrscheinlich ist, so wären obige Linien die charakteristischen Hauptlinien von einem derselben.

In der folgenden Tabelle sind die Linien für den Bezirk λ = 5060 bis λ = 3319 zusammengestellt, worin *i* die Intensität der Linien (die schwächste = 1, die stärkste = 10) bedeutet.

Wellenlänge der Linien im roten Spektrum des Argons.

λ	i	λ	i	λ	i
5060,27	1	4321,77	1	* 3892,10	1
5054,07	1	4312,27	2	3875,27	1
4888,27	1	4300,18	10	* 3868,68	3
4876,52	1	4288,06	1	3866,44	1
* 4847,95	3	4284,24	1	* 3850,70	5
* 4806,10	5	4278,21	1	3834,83	8
4768,80	2	4272,27	10	* 3809,58	2
* 4764,99	4	* 4266,41	10	3781,46	3
4753,02	2	4265,40	2	* 3781,07	2
4746,82	1	4259,42	10	3775,62	2
* 4736,03	6	4251,25	6	* 3770,81	4
* 4726,96	5	4247,68	1	* 3765,43	2
4702,38	3	* 4228,30	4	3760,43	1
* 4658,01	4	4212,37	1	3743,89	1
4647,75	1	4210,14	1	* 3738,03	1
4628,66	8	4200,76	10	* 3729,44	3
* 4609,69	4	4198,42	10	* 3718,39	1
4602,63	1	4191,15	6	3696,66	2
4596,25	10	4190,76	6	3691,07	4
4590,03	3	4182,07	9	3675,38	2
4589,40	5	4164,36	9	3670,81	3
* 4579,49	3	4158,63	10	3659,70	3
* 4545,28	4	4150,18	1	3649,95	4
4523,54	1	4147,30	2	3643,27	3
4522,45	8	4141,65	1	3635,60	4
4510,83	10	4134,48	1	3632,83	4
4501,66	1	* 4131,95	2	3606,77	1
* 4498,62	1	* 4104,10	3	* 3588,58	2
* 4482,03	3	* 4082,59	1	* 3582,51	2
* 4475,15	1	* 4079,83	1	* 3581,83	1
4460,90	1	* 4077,47	1	* 3576,79	3
4434,22	1	* 4072,15	1	* 3571,89	3
* 4431,13	2	4055,91	1	* 3567,84	4
* 4430,35	4	4054,68	4	3564,48	2
* 4426,15	6	4046,01	4	* 3563,46	2
4424,09	3	4044,56	8	* 3561,13	1
* 4421,06	1	* 4043,02	2	* 3559,66	3
* 4401,17	5	4033,11	3	3556,16	2
* 4400,20	3	* 4013,97	4	3554,47	4
* 4379,79	4	3979,81	2	* 3546,07	2
* 4376,15	2	* 3968,54	1	* 3545,87	2
* 4371,46	3	3960,24	1	* 3514,67	2
* 4370,89	2	3949,13	10	3506,59	2
4363,93	4	3947,70	5	* 3491,71	3
* 4348,11	8	* 3932,71	1	* 3476,94	2
* 4345,27	10	* 3928,82	4	3461,21	2
* 4335,42	8	* 3925,98	1	3393,90	2
* 4333,64	10	* 3914,93	1	3392,99	1
* 4332,15	2	3900,04	8	3373,64	1
* 4331,31	1	3894,76	4	3319,35	1

(Wiener Anzeiger Nr. 21. [24/10.*] Wien; Sep. v. Vf.) ARENDT.

P. Groth, *Über molekulare Symmetrie und Asymmetrie.* Zu der von LADENBURG (Seite 747) unter gleichem Titel veröffentlichten Mitteilung bemerkt der Verfasser, dafs nur solche Körper enantiomorph seien, welche weder einer Ebene der

einfachen Symmetrie, noch eine solche der zusammengesetzten Symmetrie besitzen. Ein Körper besitzt eine Ebene der zusammengesetzten Symmetrie, wenn er durch Spiegelung nach derselben u. gleichzeitige Drehung um 180° um die Normale zur Ebene mit sich selbst zur Drehung gelangt. Eine solche zusammengesetzte Symmetrie besitzt das Diacipiperazin; der Ausdruck „Pseudosymmetrie" ist überflüssig und wird schon für eine ganz andere Erscheinung gebraucht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2510—11. 28/10.) BODLÄNDER.

F. Rang, *Das periodische System.* Der Vf. hat 1893 eine Anordnung der Elemente mitgeteilt, in der sich einzelne natürliche, d. h. nie auszufüllende, Lücken befinden, und andere Lücken, deren Ausfüllung durch neu aufzufindende Elemente erwartet werden kann. Eine von den letzteren Lücken ist nach des Vfs. Ansicht von dem Argon ausgefüllt worden, vorausgesetzt, daſs man diesem das Atomgewicht 13 und die Formel $A \ll \overset{A}{\underset{A}{\|}}$ zuschreibt. Die Tabelle wird reproduziert. In derselben haben auch halb vergessene Elemente, wie Davium, Uralium, Norwegium, Austriacum, Neptunium, Ilmenium, Polymnestum, Erebodium und Gadenium ihren Platz gefunden. Für Argon = 39—40 findet sich in der Tabelle keine Lücke. (Chem. News **72**. 200—1. 25/10.) BODLÄNDER.

John Waddell, *Versuche über die Dampfspannung konzentrierter Lösungen verschiedener Salze; insbesondere von Lithium- und Calciumnitrat.* Es wurde die von GRAHAM als *Invaporation* bezeichnete Methode zur Best. des Dampfdrucks angewandt. In ein geschlossenes Gefäſs wurden drei offene Gläser gestellt, von denen eines festes Calciumnitrat, eines festes Lithiumnitrat enthielt, während sich im dritten A. oder W. befand. Die relativen Dampfspannungen der gesättigten Lgg. beider Salze wurden aus der Gewichtszunahme der Gläser ermittelt. Die von einem Grammmolekül jedes Salzes aufgenommene Menge Wasser standen im Verhältnis $LiNO_3 : Ca(NO_3)_2 = 5 : 6$. Das Verhältnis war unabhängig von den relativen Mengen beider Salze. Dies würde dahin zu deuten sein, daſs wenn vom Calciumnitrat die Hälfte der Moleküle elektrolytisch dissociiert ist, vom Lithiumnitrat $^2/_3$ dissociiert sind. Vom A. absorbiert ein Molekül Lithiumnitrat nahezu $^4/_3$ soviel, als ein Molekül Calciumnitrat. Ähnliche Versuche wurden über die relative Absorption der Nitrate von Li, Ca, Sr, Ba, sowie von KCl, KBr u. KJ angestellt, ohne daſs sichere Resultate bisher erhalten wurden. Es werden vorläufige Mitteilungen über die Leitfähigkeit von Lgg. von Lithiumnitrat und Calciumnitrat mitgeteilt. (Chem. News **72**. 201—3. 25/10.) BODLÄNDER.

Spencer Umfreville Pickering, *Selbstthätig aufgezeichnete Knicke in den Eigenschaften von Lösungen.* Läſst man zu W., welches sich in einem Calorimeter befindet, kontinuierlich eine Lsg. zufliefsen, die bei der Verdünnung Wärme entwickelt oder absorbiert, so kann man den Gang der Temperatur dadurch aufzeichnen, daſs man das Bild der Spitze der Quecksilbersäule des Thermometers auf ein cylindrisch aufgerolltes u. rotierendes lichtempfindliches Papier wirft. Wenn bei einer bestimmten Zus. der Fl. im Calorimeter ein Wechsel der Richtung des Temperaturganges eintritt, wird sich der Knick auf der Kurve direkt beobachten lassen. Die Kurven, die der Vf. mitteilt, sind wegen technischen Schwierigkeiten nicht auf diesem Wege gewonnen worden, sondern durch Aufzeichnung des mit dem Fernrohr beobachteten Standes des Thermometers auf Kurvenpapier. Es floſs eine 5%ige Lsg. von Schwefels. allmählich in 550 ccm W., während die Fl. beständig umgerührt wurde. Die Kurven der Temperatur nach der Zeit zeigen bei Beginn und Beendigung des Zufliefsens keine deutlicher ausgeprägten Knicke als bei zwei Stellen, bei welchen die Lsgg. im Calorimeter 0,08 und 0,0355% Schwefels. enthielten. Dieselben Diskontinuitätsstellen ergaben sich aus der Untersuchung der Gefrierpunkte und aller anderen Eigenschaften von Schwefelsäurelösungen. (Philos. Mag. [5] **40**. 472—76. November.) BODLÄNDER.

M. Altschul, *Die optische Methode zur Bestimmung der kritischen Temperatur.* Die optische Methode der Bestimmung der kritischen Temperatur beruht auf der Feststellung derjenigen Temperatur, bei welcher der Flüssigkeitsmeniskus verschwindet, u. welche identisch sein soll mit derjenigen, bei welcher beim Abkühlen die erste undurchsichtige Trübung auftritt. Diese Indensität ist neuerdings mehrfach bezweifelt worden. Die Entscheidung dieser Frage ist für die Brauchbarkeit der optischen Methode von Wichtigkeit. Um der Temperatur beim Verschwinden und Erscheinen des Meniscus genau und sicher messen zu können, hat Vf. das Thermometer *a* in das Flüssigkeitsröhrchen *b* eingeschmolzen, wie Fig. 90 zeigt. Die Herstellung dieser Röhrchen mag hier übergangen werden. Natürlich ist der absolute Wert der Temperaturangabe des Thermometers unter diesen Umständen kein genauer, da das Quecksilbergefäfs sich unter einem hohen Druck (dem kritischen) befindet. Es ergab sich bei den Verss.:

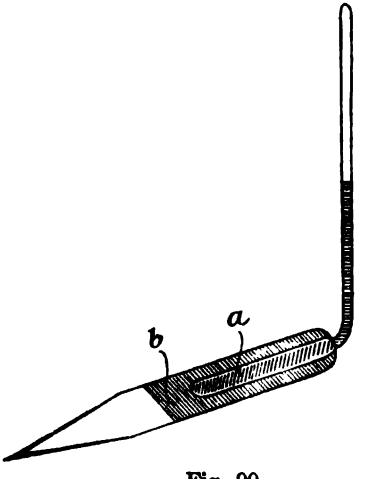


Fig. 90.

1. Die Temperatur *A*, bei welcher der Meniskus verschwindet, ist gleich der Temperatur *t*, bei welcher er wieder erscheint. Die Differenzen, welche andere Forscher gefunden haben, rühren daher, dafs die Temperatur der Umgebung mit derjenigen der zu untersuchenden Fl. sich nicht ausgeglichen hatte.

2. Die Temperaturen *t* und *t'* stimmen auch überein bei Substanzen, welche mit anderen Substanzen gemengt sind.

Als Beleg werden die Bestimmungen einer Lsg. von Jodkalium in A. angeführt. (Chem.-Ztg. **19**. 1917—18. 23/10. Berlin. Institut Raoul Pictet.) Meyer.

A. E. Baur, *Bestimmung von Umwandlungspunkten auf elektrischem Wege.* Auf dem von Cohen und Bredig (**94**. II. 353) angegebenen Wege wurde die Umwandlungstemperatur des Hydrats $Na_2HPO_4 + 12H_2O$ in das Heptahydrat $Na_2HPO_4 + 7H_2O$, aus dem Schnittpunkt der Spannungskurven der Lsgg. beider Hydrate ermittelt. Als umkehrbare Elektroden wurde solche aus Quecksilber u. Merkurophosphat angewandt. Die Umwandlungstemperatur ergab sich zu 36,5—36,8°. Die Umwandlungstemperatur des Doppelsalzes $HgJ_2.2HgJ$ konnte auf diesem Wege nicht ermittelt werden, weil das aus dem Doppelsalz ausgeschiedene Queckailberjodid sich in Berührung mit dem Quecksilber oberhalb 53° schneller unter Bildung von Quecksilberjodür umsetzt, als das im Überschufs vorhandene freie Quecksilberjodid in Lsg. geht. Bis 50% nimmt die Spannung proportional dem Temperaturzuwachs zu. Aus der Farbenänderung des gelben Doppelsalzes in Rot wurde die Umwandlungstemperatur von etwa 50° abgeleitet; es findet hierbei aber wahrscheinlich keine Umwandlung in eine dimorphe Substanz statt, sondern ein Zerfall des Doppelsalzes unter Entbindung freien roten Quecksilberjodids. (Z. Physik. Chem. **18**. 180—82. 11/10. München. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wissensch.) Bodländer.

A. E. Baur, *Bestimmung einiger Leitfähigkeiten.* Es wurden die Leitfähigkeiten von *Tetraxol*, *Amidotetraxolsäure*, *Azotetrazolnatrium* und *amidotetrazolsaurem Natrium* bestimmt. Aus den Leitfähigkeiten der sehr reinen Perchlorate bei einer Verdünnung von 1024 ergiebt sich die Ionengeschwindigkeit von ClO_4 = 62,3, Rb = 75,6, Cs = 78,2. Aus den sehr reinen Chloriden Rb = 76,5, Cs = 79,3.

$\mu_{1024} - \mu_{32}$ beträgt für $KClO_4$ 9,4 für $KMnO_4$ 9,5, für $KMnO_4$ nach BREDIG 10. (Z. Physik. Chem. **18**. 183—84. 11/10. München. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wissensch.) BODLÄNDER.

O. Ohmann, *Das Einleiten chemischer Prozesse mittels glühenden Metalls.* Bei vielen exothermischen Prozessen, namentlich bei den Verbrennungsvorgängen, bedarf es zur Einleitung des Prozesses einer künstlichen Wärmezufuhr bis zur Entzündungstemperatur. Alsdann beginnt unter Entw. der „Verbrennungswärme" die chemische Umsetzung. Vf. hält es für richtiger, beim Unterricht zur künstlichen Wärmezufuhr nicht eine Wärmequelle zu benutzen, die einen chemischen Prozefs darstellt, wie z. B. eine Bunsenflamme, einen brennenden Span etc., sondern einen zum Glühen gebrachten Körper, der nur Träger der Wärme ist. Die Wärmebewegung des glühenden Körpers bringt die angrenzenden Teilchen des Verbrennungskörpers in denjenigen Zustand lebhafter Bewegung, der erforderlich ist, um die chemische Vereinigung herbeizuführen. Vf. benutzte mit Erfolg eine dicke Stricknadel, die bis zur Hälfte mit einem als Fufs dienenden Draht umwickelt war. (Z. Physik.-chem. Unterr. **8**. 366—67. Berlin.) HARFCKE.

Organische Chemie.

F. Krafft u. W. A. Dyes, *Über Destillationen mit der kontinuierlich wirkenden Quecksilberluftpumpe.* Verfasser empfehlen die von v. BABO (**80**. 191) angegebene „Wasserquecksilberluftpumpe" zur Dest. im Vakuum auf das dringendste u. geben eine durch Zeichnungen unterstützte Darst. des App. und der Arbeitsweise mit demselben. Man erreicht ein Vakuum von 0,5—2 mm. Vff. haben mit diesem Hilfsmittel für eine Anzahl hochsd. oder leicht zersetzlicher Substanzen die Siedepunkte unter sehr geringem Druck bestimmt und teilen einige Beobachtungen mit: *Mannit*, F. 166°, K_1. 276—280°, $K_{2,5}$. 285°, $K_{3-3,5}$. 290—295°. *Dulcit*, F. 183°, K_1. 275—280°, $K_{2,5}$. 287—288°; $K_{3-3,5}$. 290—295° (Traubenzucker ist selbst im vollständigen Vakuum nicht flüchtig). *Bernsteinsäure* sublimiert unter 2,2 mm bei 156—157°, unter 2,5 bis 3 mm bei 160—165°; die Erhitzung wurde in einem Bad von WOOD'scher Legierung vorgenommen, welches stark überhitzt werden mufste, um innerhalb des Sublimationsgefäfses die angegebenen Temperaturen zu erzielen. Es beruht dies auf einer Art LEIDENFROST'schem Phänomen, insofern die an den Wandungen gebildeten Dämpfe der Bernsteinsäure die noch feste Substanz gewissermafsen in der Schwebe halten. *Fumarsäure sublimiert* unter 1,7 mm bei 165°; *Maleïnsäure* giebt selbst bei tiefen Drucken W. ab; das Anhydrid sublimiert unter 2 mm bei 45—46°. *Mesakonsäure* sublimiert unter 1,5 mm bei 139—141°, *Itakonsäure* unter 1,5 mm bei 140—141°. *Citrakonsäure* bildet Anhydrid. *α-Oxyisobuttersäure*, $K_{1,5}$. 84°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2583—89. 28/10. [17/10.] Heidelberg.) MEYER.

Rud. Wegscheider, *Über die Esterifixierung und Verseifung.* Vf. wendet sich zunächst gegen V. MEYER (S. 489), welcher Forscher aus der Annahme, dafs die Raumerfüllung zweier benachbarter Radikale den Zutritt der Alkyle bei der Esterbildung verhindere, zunächst schliefst, dafs die eingeführten Alkyle durch die Nähe jener benachbarten Radikale vor weiteren Angriffen geschützt werden, aus welchem Satz sich von selbst die Schwerverseifbarkeit der betreffenden Ester ergiebt. Mit dem gleichen Recht könnte man nach Vf. schliefsen: „Wenn die Raumerfüllung zweier benachbarter Gruppen den Eintritt von Alkyl erschwert, so wird die durch gewaltsame Einführung des Alkyls hervorgerufene Spannung seinen Wiederaustritt befördern.

Die Hypothese des Vfs., dafs jene Rkk., bei denen eine Anlagerung an mehrfach gebundenen Kohlenstoff angenommen werden kann, von o-Substituenten besonders leicht gehindert werden, macht weitere derzeit nicht bewiesene Sätze überflüssig.

Hinsichtlich der Mitteilung von BRÜHL (S. 762) bemerkt Vf., daſs der Parallelismus zwischen der Schwierigkeit der Esterifizierung mit Chlorwasserstoff und Alkohol und der Verseifung mit Alkalien zuerst vom Vf. hervorgehoben wurde. Zwischen der Esterbildung aus Salzen mit Halogenalkylen (oder aus Anhydriden mit Alkoholen) u. der Verseifung besteht keine derartige Beziehung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2535—36. 28/10. [7/10.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

K. von Miller u. **Hans Hofer**, *Synthese von Monocarbonsäuren der Fettreihe auf elektrochemischem Wege.* Es wurden Gemische von Salzen der Fettss. und der Monoester von Dicarbonss. der Elektrolyse unterworfen. Es wurde erwartet, daſs bei der Elektrolyse eines Gemisches von Kaliumacetat mit Kaliumäthylsuccinat sich Buttersäureäthylester bilden würde nach der Rk.:

$$\begin{matrix}CH_2.COOK\\ CH_2.COOK\\ CH_2.COOC_2H_5\end{matrix} = 2K + 2CO_2 + CH_3.CH_2.CH_2.CO_2C_2H_5.$$

Es entstand aber hauptsächlich neben etwas Buttersäureester *Adipinsäureester*. Die Menge des letzteren konnte fast auf die theoretische gebracht werden, als Kaliumäthylsuccinat an den positiven Pol gebracht wurde, während sich am negativen nur Kaliumcarbonatlsg. befand; das an der Kathode entstehende Ätzkali wurde durch einen kontinuierlichen Strom von CO_2 in Carbonat verwandelt. In gleicher Weise konnte eine Ausbeute von 69% *Buttersäureester* erhalten werden, als an den positiven Pol ein Gemisch von viel Kaliumacetat mit Kaliumäthylsuccinat, an den negativen Kaliumcarbonat gebracht wurde. Ebenso lieſsen sich aus Kaliumäthylsuccinat und den Kaliumsalzen der Propions., Butters. u. Isobutters. die Ester des Valeriana., Caprons. und Isobutylessigs. darstellen. Ferner wurden aus Kaliumäthylmalonat und Kaliumacetat Propionsäureester, aus Kaliumäthylmalonat u. Kaliumbutyrat Valeriansäureester erhalten. Es wurden auch Versuche gemacht, Jod oder die Nitrogruppe durch Elektrolyse von Gemischen organischer SS. mit Jodkalium oder Natriumnitrit mit organischen Resten zu vereinigen; diese Verss. haben noch nicht zu einem sicheren Ergebnis geführt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2427—39. 28/10. München. Techn. Hochsch.) BODLÄNDER.

Karl Hell, *Über die Einwirkung des fein verteilten Silbers auf halogenierte Fettsäuren.* Bei der Behandlung der Äthylester monohalogenierter SS. der aliphatischen Reihe findet nicht einfach eine Entziehung des Halogens und Verkettung der entstehenden Reste statt, sondern es treten dabei zwei isomere Dicarbonsäureester auf neben rückgebildetem Fettsäureester und einem der Acrylsäurereihe angehörigen Ester. Die Bildung zweier isomerer Dicarbonsäureester erklärt der Vf. dadurch, daſs zwei Rkk. bei der Einw. des Silbers stattfinden. Bei der einen wird das Halogen direkt entzogen, und die freiwerdenden Kohlenstoffaffinitäten werden mit einander verkettet. Bei der anderen Rk. wird unter der Einw. des Silbers Halogenwasserstoff abgespalten, indem ein Atom Halogen von einem, ein Wasserstoff vom anderen Molekül hergegeben wird. Der Halogenwasserstoff wirkt zusammen mit dem Silber reduzierend und bewirkt hierdurch die Eliminierung des zweiten Halogenatoms:

$$\begin{matrix}CH_3\\ BrC.CH_2\\ COOH\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3\\ BrC.CH_2\\ COOH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3 & CH_2\\ BrC.CH_2 & .\ C.CH_2\\ COOH & COOH\end{matrix} + HBr$$

$$\begin{matrix}CH_3 & CH_2\\ CH_2.C.CH_2 & .\ CBr\\ COOH & COOH\end{matrix} + BrH + 2Ag = 2AgBr + \begin{matrix}CH_3 & CH_2\\ CH_2.C.CH_2 & .\ CH\\ COOH & COOH\end{matrix}$$

Bei solchen SS., die neben dem Brom noch ein Wasserstoffatom in der α-Stellung enthalten, erfolgt bei der indirekten Entziehung zweier Bromatome die Bildung des Bromwasserstoffs aus dem Brom des einen u. dem Wasserstoff des anderen Moleküls, während, wenn kein Wasserstoff neben dem Brom vorhanden ist, eine benachbarte Alkylgruppe den Wasserstoff liefert. So erklärt es sich, weshalb aus der Bromisobutters. neben der durch direkte Rk. entstehenden Tetramethylbernsteins. nur noch eine isomere Verb., die Trimethylglutars. auftritt, während aus α-bromierten SS., die die Gruppe CHBr enthalten, die stereoisomeren Dialkylbernsteinss. gebildet werden. — Es wurde zur weiteren Prüfung dieser Ansichten der Verlauf der Rk. bei einer Verb, untersucht, bei welcher die Abspaltung von Brom u. Wasserstoff von benachbarten Kohlenstoffatomen ausgeschlossen war; es war dies der α-Bromphenylessigsäureester (vergl. Hell und Weinzweig Seite 1076). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2439—45. 28/10. Stuttgart. Techn. Hochsch.) Bodländer.

F. Krafft und **H. Wiglow**, *Über das Verhalten der fettsauren Alkalien u. der Seifen in Ggw. von W. III. Die Seifen als Krystalloide* (**94**. II. 313). Bei der Auflösung der Seifen in W. ist die hydrolytische Spaltung in Alkali u. freie S. als der Hauptvorgang anzusehen. Wie der Versuch zeigt, ist diese Zers. eine vollständige, wenn das eine der Spaltungsstücke der wss. Lsg., resp. Suspension entzogen wird. So kann aus einer Aufkochung von 1 g Natriumpalmitat in 400 ccm W. annähernd die theoretische Menge reiner Palmitinsäure mit Toluol ausgeschüttelt werden. Überläfst man ferner dieselbe Natriumpalmitatlsg. im verschlossenen Gefäfs bei gewöhnlicher Temperatur während 6 Wochen sich selbst, so scheidet sich ein Gemisch von saurem und neutralem Salz aus. Die Temperatur, bei welcher nur die sauren Seifen beim Erkalten auskrystallisieren, ist abhängig von der Natur der betreffenden Fettsäure, und zwar zeigt die Zusammenfassung der von den Vff. erhaltenen Resultate, dafs die Krystallisationstemperaturen der Natronseifen in regelmäfsiger Weise dem F. der freien SS. entsprechen. Dieselbe liegt stets unterhalb des letzteren, und die Differenz nimmt beim Hinabsteigen in der homologen Reihe stetig zu. Diese Verhältnisse veranschaulicht folgende Tabelle:

Natronsalze, in 100 Tln. W. gel.:	Stearinsäure	Palmitinsäure	Myristinsäure	Laurinsäure
Ausscheidungstemperatur	60°	45°	31,5°	11°
F. der Säure	69,2°	62°	54,5°	43,6°
Differenz	9,2°	17°	23°	32,6°

Die Verss. konnten in der homologen Reihe nicht weiter abwärts verfolgt werden, denn für caprinsaures Natron berechnet sich die Ausscheidungstemperatur in wss. Lsg. zu etwa —10°, eine Bedingung, die nicht mehr realisierbar ist. — Wie bei den gesättigten höheren Fettsäuren verhalten sich auch die Natronsalze der Elaidin- und Ölsäure, wie folgende Tabelle zeigt:

Natronsalze, in 100 Teilen W. gel.:	Elaidinsäure	Ölsäure
Ausscheidungstemperatur	35°	0°
F. der Säure	51°	14°
Differenz	16°	14°

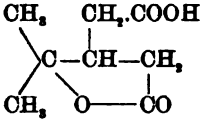
Aus diesen Daten ergiebt sich, dafs die volle Seifenwirkung der Stearate und Palmitate nur in h., wss. Lsg. sich entfalten kann, während Oleate auch bei gewöhn-

licher Temperatur vollkommen gel. bleiben. — Vff. machen schliefslich darauf aufmerksam, dafs bei diesen Hydrolysierungsverss. besonders auf den Ausschlufs der Kohlens. zu achten ist, deren Anwesenheit die Abscheidung der Fettss. durch Alkalientziehung wesentlich beschleunigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2566—73. 28/10. [17/10.] Heidelberg.) MEYER.

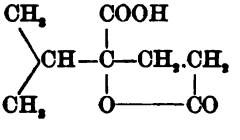
F. Krafft und **H. Wiglow**, *Über das Verhalten der fettsauren Alkalien und der Seifen in Gegenwart von Wasser.* Gestützt auf die Resultate der vorhergehenden Abhandlung unternehmen die Vff. den Vers., das Molekulargewicht der Seifen in wss. Lsg. zu bestimmen, zu welchem Zwecke die Bestimmung der Siedepunktserhöhungen benutzt wurde. Die Präliminarverss., auf welche hier nicht näher eingegangen werden soll, ergaben zunächst für Natriumstearat, -palmitat u. -oleat ein starkes Anwachsen des Molekulargewichtes mit der Konzentration; es wurde deshalb bei den folgenden Verss., welche sich auf die Natriumsalze einer Reihe von homologen Fettsäuren beziehen, in konz. Lsgg. gearbeitet. Es ergab sich folgendes: Natriumacetat erleidet sowohl in verd., wie in konz. Lsgg. hydrolytische Spaltung, übereinstimmend mit den Beobachtungen von BECKMANN. Ebenso verhält sich Natriumpropionat. Eine sehr deutliche Tendenz, in konz. Lsgg. gröfsere Zahlen für das berechnete Molekulargewicht zu geben, weist dagegen das Natriumcapronat auf (Werte von 69 bis 92; berechnet M = 138), eine Tendenz, welche sich bei dem Natriumnonylat (Werte von 144—313; berechnet M = 180) und dem Natriumlaurinat (Werte von 180—430; berechnet M = 222) augenfällig steigert. — Die eigentlichen Natronseifen, Natriumstearat, -palmitat und -oleat, zeigten das interessante Verhalten, dafs die Temperatur sich schliefslich bei bestimmter Konzentration auf ihren ursprünglichen, vor Zugabe der zu lösenden Substanz inne gehabten Stand, d. h. auf den relativen Siedepunkt des reinen W. einstellt. Dieses Verhalten der Löslichkeit in W., ohne dessen Dampfspannung zu erhöhen, teilen die Seifen mit den Kolloiden, welche ebenfalls den F. des W. nicht erhöhen. Wie diese, scheiden sie sich aus verd. Lsgg. durch Abkühlung oder Aussalzen aus; auch zeigen sie das charakteristische Erstarren sehr konz. Lsgg. bereits in höherer Temperatur. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2573—82. 28/10. [17/10.] Heidelberg.) MEYER.

Rud. Fittig u. **Adolf Wolff**, *Über die Isopropylglutolaktonsäure und die Konstitution der Terpenylsäure.* Vff. halten die von WALLACH (**91**. I. 77) vermutungsweise aufgestellte Formel I. für die der Terpenyls. Sie entspricht den Thatsachen besser, als die von FITTIG zur Diskussion gestellte Formel II. Dagegen ist die Formel III., welche WAGNER der WALLACH'schen Formel gegenüber aufstellte, unwahrscheinlicher.

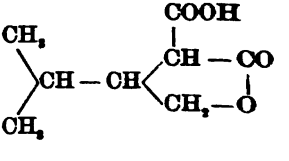
I.



II.



III.



Um einen Aufschlufs zu erhalten, haben Vff. die der FITTIG'schen Formel II. entsprechende Säure synthetisch dargestellt und mit der Terpenylsäure verglichen. — SCHRYVER (**93**. II. 755) hat, unabhängig von WALLACH, die gleiche Formel für die Terpenyls. aufgestellt, seine Verss. sind indessen nicht beweisend. — Als Ausgangsmaterial für die Synthese diente die β-γ-Isoheptens., welche durch Dest. der Isopropylparakons. sich bildet. — *β-γ-Dibromisoheptansäure.* Durch Bromierung von Isoheptens., in CS_2 gel., im zerstreuten Tageslicht mit 86% Ausbeute, in farblosen,

monosymmetrischen Tafeln (a : b : c = 0,732 : 1 : 0,641), F. 102—103° erhalten. Durch Kochen mit W. wurde das *Isoheptenlakton* (**95**. I. 268), daneben das Oxyisoheptenlakton, F. 111—112°, gewonnen. Aus der alk. Lsg., aus welcher durch Extraktion mit Ä. das Lakton gewonnen war, wurde durch Ansäuern mit HCl die *δ-Dimethyllävulinsäure*, $(CH_3)_2.CH.CO.CH_2.CH_2COOH$, isoliert. Durch 6—7-stünd. Kochen von 10 g des Dibromids mit 7,4 g Soda und 100 g W. liefs sich die Ketons. direkt in 68% der Theorie darstellen. Die Dimethyllävulins. kryst. in Nadeln (Lg.), F. 41°, an feuchter Luft zerfliefslich, ll. in W., Chlf., A. und Ä., wl. in k. Lg. — Ca-Salz, $(C_7H_{11}O_3)_2Ca + 3H_2O$, feine Nadeln, ll. in absol. A. — Ag-Salz, aus konz. Lsg. des Ca-Salzes gewonnen, aus h. W. in Schuppen krystallisierend, welche am Licht beständig sind.

Isopropylglutolaktonsäure, $C_8H_{12}O_4$ (Formel II.). Zu 2 g fein gepulv. KCN wird eine konz. Lsg. von 2 g der Ketons. gegeben, nach 24 Stdn. unter Eiskühlung 3 g konz. HCl zugesetzt und nach einiger Zeit mit Ä. ausgeschüttelt, Verdampfungsrückstand nochmals mit HCl erwärmt und nach Extraktion mit Ä. die Säure mittels Barytw. in das Ba-Salz der Oxys. umgewandelt. Trennung von der Ketons. auf Grund der Löslichkeit des Ba-Salzes der Ketonsäure in Alkohol (**95**. I. 268). Die aus dem Salz mit HCl isolierte S. wird nach langem Stehen im Vakuum krystallinisch, mit Lg. gewaschen, in Ä. gel. und mit Lg. gefällt, in monosymmetrischen Krystallen erhalten, F. 67—68°, sll. in W. Die Säure unterscheidet sich in allen Eigenschaften scharf von der Terpenylsäure, bildet mit Basen neutrale Salze der einbasischen S., beim Kochen mit starken Basen Salze der zweibasischen *Isopropyloxyglutarsäure*. — Isopropylglutolaktonsaures Ba, $(C_8H_{11}O_4)_2Ba + 2H_2O$, Büschel von monosymmetrischen Prismen, ll. in W. — Ca-Salz, $(C_8H_{11}O_4)_2Ca + 2^1/_2H_2O$, zwl. in h. und k. W. — Ag-Salz, $C_8H_{11}O_4Ag$, weifser Nd., am Licht sehr beständig. — Isopropyloxyglutarsaures Barium, $C_8H_{12}O_5Ba$, durch Kochen der S. mit Barytw. erhalten, in k. W. leichter l., als in h. W. — Ca-Salz, $C_8H_{12}O_5Ca + 3H_2O$, zwl. — Ag-Salz, feinkörniger Nd. bei Zusatz von $AgNO_3$ zu der Lsg. des Ca-Salzes. — *Isopropylglutolaktonsäureamid* bildet sich als intermediäres Prod. bei der Zers. des Cyanhydrins (bei Darst. der S. aus der Ketons. mit KCN) mit HCl, aus W. in schönen, monosymmetrischen Prismen erhalten, a : b : c = 0,7771 : 1 : 0,763 82, F. 148,5°, wss. Lsg. reagiert neutral, beim Kochen mit Barytwasser langsam in isopropyloxyglutarsaures Ba verwandelt, beim Kochen mit HCl findet langsam Bildung von Isopropylglutolaktonsäure statt. (Liebig's Ann. **288**. 176—91. 5/11. Strafsburg. Chem. Univ.-Labor.) Hesse.

A. Barylowitsch, *Über α-Dimethyl-β-oxyisocapronsäure u. Diisopropyloxalsäure*. S. Reformatsky erhielt die erstgenannte S., F. 92°, durch Rk. eines Gemenges von Zn und Bromisobuttersäureester auf Isobuttersäurealdehyd nach den Gleichungen:

$$1.\ (CH_3)_2CH.COH + Zn + (CH_3)_2CBr.CO_2R = (CH_3)_2CH.CH{<}^{OZnBr}_{C(CH_3)_2CO_2R'}$$

$$2.\ (CH_3)_2CH.CH{<}^{OZnBr}_{C(CH_3)_2.CO_2R} + 2H_2O =$$
$$Zn(OH)Br + (CH_3)_2.CH.CH(OH).C(CH_3)_2CO_2R + ROH.$$

Die gleiche Konstitution soll die von Wohlbrück (**87**. 1281) und Hantzsch (**89**. I. 67) durch Einw. von Na auf Isobuttersäureester gewonnene S., F. 111—112°, haben. Da beide SS. abweichende Eigenschaften besitzen, so wiederholte Vf. die Darst. nach dem Verf. der letztgenannten Autoren und erhielt hierbei die S. F. 111 bis 112°, welche indes mit verd. H_2SO_4 im geschlossenen Rohr erhitzt unter CO_2-Abspaltung einen KW-stoff gab, identisch mit dem von Markownikow durch analoge Behandlung von *Diisoropyloxalsäure* mit verd. H_2SO_4 erhaltenen:

$$[(CH_3)_2CH]C.OH.CO_2H = (CH_3)_2C:CH.(CH_3)_2 + CO_2 + H_2O.$$

Ein direkter Vergleich der nach WOHLBRÜCK und HANTZSCH dargestellten S. mit einem nach MARKOWNIKOW gewonnenen Präparat zeigte die völlige Übereinstimmung der beiden Verbb. Die Bildung der Diisopropyloxals. aus Isobuttersäureester durch Einw. von Na vollzieht sich vielleicht derart, daſs zunächst ein Diketon sich bildet:

$$2(CH_3)_2CH.CO_2C_2H_5 + 2Na = 2NaOC_2H_5 + \begin{matrix}(CH_3)_2CH.CO\\(CH_3)_2CH.CO\end{matrix}'$$

dieses giebt dann unter dem Einfluſs von Alkali das Na-Salz der Diisopropyloxals.:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2CH.CO\\(CH_3)_2CH.CO\end{matrix} + NaOH = \begin{matrix}(CH_3)_2CH\\(CH_3)_2CH\end{matrix}>COH.CO_2Na.$$

Das Vorwalten von Ketonen im Reaktionsprod. spricht zu gunsten dieser Ansicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2463—66. 28/10. [1/10.] Organisches Labor. der Univers. Kiew.) SCHMITZ-DUMONT.

T. L. Phipson, *Citronen- und Weinsäure aus Rohrzucker*. (Dritte Notiz.) (Vgl. S. 353. 636.) Der Vf. hält seine Angabe aufrecht, daſs man durch Oxydation von Rohrzucker durch Permanganat Citronens. enthält. Man müsse nur genügend groſse Mengen Permanganat anwenden. Auch in Abwesenheit von Schwefels. bildet sich der Nd. von Calciumcitrat beim Erwärmen des Filtrats vom Calciumtartrat. Eine Analyse des Calciumcitrats oder der Citronens. teilt der Vf. nicht mit. (Chem. News **72**. 190—91. 18/10.) BODLÄNDER.

Arthur Speier, *Über die Verbindungen des Acetons mit einigen mehrwertigen Alkoholen*. Nach E. FISCHER (S. 41) lassen sich die mehrwertigen Alkohole durch sehr verd. Salze. bei gewöhnlicher Temperatur leicht mit dem Aceton verbinden, und nimmt Glycerin 1 Mol. Aceton, der Mannit 3 Mol. desselben auf. Vf. untersuchte in dieser Richtung Polyalkohole und fand hierbei einen gleichmäſsigeren Verlauf der Rk., als E. FISCHER bei Anlagerung von Bittermandelöl an stereoisomere Alkohole konstatiert hatte. Erythrit, Arabit und Adonit nehmen 2 Mol., Sorbit, Mannit-α-Glucoheptit 3 Mol. Aceton auf. Dulcit liefert ausnahmsweise eine Diacetonverb., und Trimethylenglykol liefert gar keine Verb. mit Aceton.

Verbb. 1. *Diacetonerythrit*, $C_4H_6O_4(C_3H_6)_2$ (F. 56°; K. 105—106° bei 29 mm; farbl. Prismen aus 50%ig. A.; Geschmack bitter; sll. in W., Chlf., Eg. etc.; wl. in Ä.; flüchtig mit Wasserdämpfen), durch Schütteln von Erythrit mit 1%ig., gasförmigen, HCl-haltigen, trockenen Aceton (K. 56—58°; achtfache Menge). — 2. *Diacetonarabit*, $C_5H_8O_5(C_3H_6)_2$ (K. 145—152° bei 23 mm, farbloser, bitterer Sirup; ll. in A., Ä., Chlf., k. W.; weniger l. in h. W.). — 3. *Diacetonadonit*, $C_5H_8O_5$ $(C_3H_6)_2$ (K. 150—155° bei 17 mm, farbloser, bitterer Sirup; ll. in A., Ä. etc.). — *Diacetondulcit*, $C_6H_{10}O_6(C_3H_6)_2$ (F. 98°; K. 193—195° bei 18 mm; farblose Säulen aus wenig Bzl.; Geschmack bitter; ll. in W., A., Ä., Chlf., Eg.; wl. in Lg.; mit Wasserdämpfen flüchtig). — 4. *Triacetonsorbit*, $C_6H_8O_6(C_3H_6)_3$ (F. 45°; sintert von 36° an; K. 170 bis 175° bei 25 mm; farblose, strahlig-krystallinische Masse; Geschmack bitter; ll. in A., Ä., Eg. etc.; unl. in W.). — 5. *Triaceton-α-glucoheptit*, $C_7H_{10}O_7(C_3H_6)_3$ (K. 200 bis 201° bei 24 mm; dicker, schwach gelber Sirup von bitterem Geschmack; ll. in A., Ä., Chlf., Eg. Bzl., h. Lg.; wl. in h. W.; verhältnismäſsig ll. in k. W.; mit Wasserdämpfen reichlich flüchtig). — Die Acetonverbb. zerfallen teils durch Erwärmen mit verd. Salzss., teils durch Kochen mit W. in ihre Komponenten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2531—34. 28/10. [14/10.] Berlin. I. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Emil Fischer, *Über kohlenstoffreichen Zucker aus Galaktose* (vgl. **90**. I. 855). Unter Benutzung der früheren Methoden mit geringen Abänderungen wurde aus der

Galaktose durch Anlagerung von Blaus. neben der von MAQUENNE u. KILIANI dargestellten Galaktosecarbons. eine zweite stereoisomere S. gewonnen, welche als α- u. β-Verb. unterschieden werden. Durch Reduktion der α-S. entsteht *α-Galaheptose* u. *α-Galaheptit*, durch erneute Anlagerung von Blaus. wurde die *Galaoktonsäure* erhalten, deren reichliche Bildung wieder ein Beweis für den asymmetrischen Verlauf von Synthesen bei Prodd. mit mehreren asymmetrischen C-Atomen liefert (**95**. I. 81). Zur Reinigung der Zucker wurden die Phenylhydrazone verwandt, welche nach HERZFELD mit Benzaldehyd gespalten wurden. — Aus den folgenden Verss. ergiebt sich, daſs für die Galaktose die Formel $CH_2OH—\underset{OH}{\overset{H}{C}}—\underset{OH}{\overset{H}{C}}—\underset{OH}{\overset{H}{C}}—\underset{OH}{\overset{H}{C}}—COH$ nicht in Betracht kommt, denn durch Oxydation der Galaheptonss. mit HNO_3 entstehen zwei optisch-aktive stereoisomere Heptanpentoldisäuren. — *Darstellung der Galaheptonsäuren:* Versetzen einer auf 0° abgekühlten Lsg. von 100 g reiner Galaktose (aus W. und Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert) in 150 g W. mit 28 ccm wasserfreier Blaus. und 2—3 Tropfen Ammoniaklsg. Nach 24-stünd. Stehen in Eiswasser setzt sich ein reichlicher Nd. von α-Galaheptonsäureamid ab, welcher sich bei längerem Stehen vermehrt, aber unreiner wird. Aus der Mutterlauge wird die β-S. gewonnen (s. u.). Durch Kochen mit W. und Barythydrat wird das Amid verseift, aus der wss. Lsg. mit H_2SO_4 der Baryt gefällt, Filtrat mit Tierkohle entfärbt und zum Sirup eingedampft. Zur vollständigen Überführung in das Lakton wird der Sirup mehrere Tage auf dem Wasserbad erwärmt unter Zusatz von starkem A., Lakton in 5 Tln. s. Methylalkohol gel. und beim Abkühlen kryst. erhalten. Das α-Galaktonsäurelakton schm. zwischen 142 und 147° (korr. 151°), $[\alpha]_D^{20}$. = −52,2°, sll. in W. — Phenylhydrazid, F. gegen 220° (korr. 226°). — *α-Galaheptose*, durch Reduktion einer 10%igen, eiskalten Lösung mit Na-Amalgam mit 45% Ausbeute erhalten. — Hydrazon, F. gegen 190—200° (korr. 205°) unter Gasentwicklung, eine Lösung von 0,206 g des Hydrazons in 2 ccm HCl (D. 1,19) u. 5 ccm H_2O dreht 1,5° nach rechts, nach einer Stunde 0,4°. Durch Spaltung mit HCl oder nach HERZFELD mit Benzaldehyd wird das Hydrazon zerlegt. Die α-Galaheptose wird als farbloser Sirup, nicht krystallisiert, erhalten, schwach linksdrehend, 10%ig. Lsg. zeigte nach Eintragen reiner Frohberghefe keine Gärung. — *Phenyl-α-galaheptosazon*, $C_7H_{12}O_5(N_2HC_6H_5)_2$, gelbe Nadeln, F. gegen 218° (korr. 224°) unter Zers. — *α-Galaheptit*, durch Reduktion der Galaheptose mit Na-Amalgam erhalten, farblose Nadeln, F. 183—184°, sll. in W., swl. in A., $[\alpha]_D^{20}$. = −4,35° (Boraxlsg.) — *Galaoktonsäure*. Durch Anlagerung von Blausäure wurde zuerst das Cyanhydrin, F. 144—150°, dargestellt, dann dieses durch Erwärmen mit W. in das Amid und dieses durch Verseifen mit Barythydrat in die S., resp. Lakton verwandelt. Das *Galaoktonsäurelakton* schmilzt bei 220 bis 223°, sll. in h. W., swl. in absol. A., $[\alpha]_D^{20}$. = +64°. — Phenylhydrazid, $C_8H_{15}O_8 \cdot N_2H_2C_6H_5$, F. gegen 230°, swl. in k. W. — *Galaoktose*, $C_8H_{16}O_8 + H_2O$, farblose, glänzende Blättchen, F. 109—111° (korr.), W. ist fester gebunden, als bei anderen Zuckern, $[\alpha]_D > -40°$. — Phenylhydrazon, $C_8H_{16}O_7 : N_2HC_6H_5$, Blättchen, F. 200 bis 205°. — Osazon, gelbe Nadeln, unl. in W., F. 220—225° (Zers.). — *Galaoktit*, aus h. A. in verfilzten Nadeln erhalten, F. 224—226°, fast geschmacklos, reduziert nicht FEHLING'sche Lsg.

β-Galaheptonsäure findet sich neben α-Säure in den Mutterlaugen des Amids (s. oben). Die beiden Säuren werden durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Phenylhydrazide getrennt, das der α-Säure ist schwerer l. — Das Phenylhydrazon der β-Galaheptonsäure wurde schlieſslich nach langwieriger Reinigung in linealförmigen Krystallen, F. 185° (35° niedriger, als die α-Verb.), erhalten, l. in 4 Tln. h. W. (die α-Verb. braucht 25 Tle.) $[\alpha]_D^{20}$. = −6,32°. Die β-Galaheptons. wurde in bekannter Weise regeneriert, S. und Lakton sind farblose Sirupe, Cd-, Ca-, Ba-Salz sind ll.,

Pb-Salz wird bei Zusatz von zweifach basisch essigsaurem Pb gefällt. Beim Erhitzen der β-Säure mit gleicher Menge Pyridin und 5 Tln. W. auf 135—140° (Rohr) findet teilweise Umwandlung in die α-Verb. statt. — *β-Galaheptose*, $C_7H_{14}O_7$, dicke Säulen, F. 190—194° (Zers.), $[\alpha]_D^{50}$. = —22,5°, nach 24 Stdn. Birotation, $[\alpha]_D^{20}$. = —54,4°. — *Heptanpentoldisäuren aus den beiden Galaheptonsäuren.* Die von KILIANI dargestellte und *Carboxygalaktonsäure* genannte S. hat $[\alpha]_D^{20}$. = +15,08°. — *β-Galaheptanpentoldisäure* wurde nach KILIANI's Vorschrift für die α-Verbindung aus reiner β-Galaheptonsäure erhalten. Beim Verdampfen der HNO_3 bleibt ein Sirup, welcher, in Wasser gelöst und mit $CaCO_3$ behandelt, das Kalksalz als krystallinisches Pulver giebt, $(C_7H_{10}O_9Ca + 2H_2O)$, welches bei 130° Krystallw. verliert. Mittels Oxals. wurde die freie S. gewonnen. Die *β-Galaheptanpentoldisäure* ist ein saurer Sirup, ll. in W., wurde nicht krystallisiert erhalten, optische Drehung des Ca-Salzes in HCl ist nach rechts. (LIEBIG's Ann. **288**. 139—57. 5/11. [22/8.] Berlin. I. Univ.-Labor.) HESSE.

E. Fischer, *Über Glucoseaceton.* Dieser Körper entsteht als Zwischenprod. bei Darst. des Glucose-di-acetons. Seine Bildung entspricht zwar derjenigen der Alkoholglucoside, doch deutet seine auffallende Indifferenz gegen Emulsin und die Enzyme der Hefe auf eine von diesen abweichende Struktur, weshalb Vf. es nach den Komponenten einfach mit obigem Namen bezeichnet. Zur Darst. wird zunächst wie bei Glucose-di-aceton (**95**. I. 1114) Traubenzucker in der Kälte mit Methylalkohol verbunden u. das Prod. mit $^1/_2$% HCl-haltigem Aceton geschüttelt. Es läfst sich hierzu das käufliche Aceton (F. 56—58°) nach vorheriger Trocknung mit K_2CO_3 verwenden. Die erhaltene Lsg. wird sofort mit $PbCO_3$, dann mit Ag_2CO_3 von HCl befreit (bei längerem Stehen wird ein zweites Molekül Aceton gebunden), durch Schütteln mit Tierkohle entfärbt, zum Sirup auf dem Wasserbade verdampft, die beim Abkühlen erstarrte M. durch anhaltendes Kochen mit 20 Tln. Ä. am Rückflufskühler von kleinen Mengen des Diacetons befreit und mehrmals aus h. Essigäther umkrystallisiert. Das Glucoseaceton, $C_6H_{10}O_6 : C(CH_3)_2$, wird so in farblosen, feinen, verfilzten Nadeln erhalten, F. 156—157° (korr. 160—161°), $[\alpha]_D^{20}$. —11,0°, schmeckt bitter, ll. in W. (Unterschied von Glucose-di-aceton), wird aus der wss. Lsg. durch NaOH nicht gefällt, sublimiert bei 100° noch nicht, in kleiner Menge rasch höher erhitzt, destilliert es fast unzers., ll. in A. und Aceton, l. in 20—25 Tln. h. Essigäther, verändert FEHLING'sche Lsg. auch nicht beim Kochen, wird schon durch einstündiges Erwärmen mit 10 Tln. 0,1%ig. HCl auf 100° gespalten. Die Indifferenz gegen Enzyme wurde festgestellt 1. durch 20-stünd. Erwärmen von 1 Tl. der Verb., gel. in 20 W. mit 0,2 frischem Emulsin auf 35°, wobei keine Glucose in nachweisbarer Menge entstand. — 2. durch Versetzen einer gleichen Lsg. mit 0,5 Tln. kräftiger Brauereihefe und 0,2 Toluol zur Vermeidung der Gärung und 20-stünd. Erwärmen auf 35°. Die Verb. blieb unverändert; ebenso verlief der Vers. mit getrockneter, reiner Frohberghefe. Die hieraus folgende Indifferenz gegen Hefenmaltase und Invertin läfst den Schluſs zu, daſs die Verb. sowohl von den Glucosiden, als auch vom Rohrzucker in Struktur u. Konfiguration erheblich abweicht. Vf. glaubt, hiernach auch für Arabinose und Fruktose Bildung von Monoacetonderivaten annehmen zu dürfen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2496—97. 28/11. [11/11.] I. Berliner Univ.-Lab.) SCHMITZ-DUMONT.

Alexander und **Wilhelm Herzfeld**, *Über das Reaktionsprodukt von Glucose und Semicarbazid.* Zur Darst. des freien Semicarbazids wurde gebrannter Marmor zu einem dicken Kalkbrei abgelöscht und in geringen Mengen mit der berechneten Menge Semicarbazidsulfat in einer Reibschale so verrührt, daſs das letztere anfangs immer im Überschuſs zugegen war; die Paste in einem Kolben längere Zeit mit starkem A. geschüttelt, dann vom Gips abfiltriert und der A. verdampft. F. des zurückbleibenden, reinen Semicarbazids 94—95°. Durch Einw. des freien Semicarb-

azids auf Traubenzucker, welche in molekularen Mengen 2—3 Stunden im Autoklaven auf 100° erhitzt wurden, resultierte ein zäher Kuchen, der, mit absol. A. gekocht, z. Tl. sich löste. Der Rückstand war ll. in W., wl. in verd. A. Aus letzterer Lsg. schieden sich beim Erkalten kleine, glänzende, derbe Säulen vom F. 162—165° aus, wobei Zers. eintrat. Mit h., 96%ig. A. behandelt, verloren die Krystalle den Glanz und zeigten F. 181—183°. Aus verd. A. umkrystallisiert, resultierte wieder der erste Körper. Die Verb. vom F. 181—183° enthielt 14,60% N; der niedrig schmelzende enthielt 14,97% N. Die Verb. von 1 Mol. Glucose u. 1 Mol. Semicarbazid $-1H_2O$ verlangt 17,72% N; eine solche von 2 Mol. Glucose u. 1 Mol. Semicarbazid $-2H_2O$ verlangt 10,22% N. — Zur Spaltung mit Benzaldehyd wurden 0,5 g Substanz zu 50 ccm in W. gel., mit Benzaldehyd erwärmt und geschüttelt. Es resultierten Blättchen von Benzalsemicarbazid F. 215°. Das Filtrat enthielt noch 70% Glucose. — Die Darst. der Verb. bei Anwesenheit von essigsaurem Natron ergab dasselbe bei 165° unter Zers. schm. Prod. mit 14,9% N. — Vff. halten das Semicarbazid als Reagens auf Traubenzucker für ungeeignet. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1895**. 853 bis 856.) HAEFCKE.

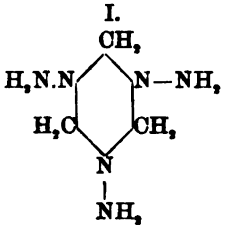
Raoult Varet, *Untersuchungen über die Cyanide von Lithium, Magnesium und Kupfer*. Vf. erhielt folgende thermochem. Resultate:

Li (fest) + CN (gasf.) + Wasser =	LiCN (gelöst)	+ 65,12	Cal.
Mg (fest) + (CN_2) (gasf.) + Wasser =	$Ag(CN)_2$ (gelöst)	+ 112,0	„
Cu_2 (fest) + (CN_2) (gasf.) =	$Cu_2(CN_2)$ (gefällt) . . .	+ 29,8	„

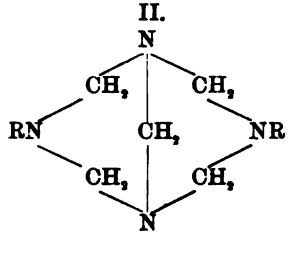
Aus diesen thermochem. Daten, sowie aus der Bildungsgleichung für Kupferchlorür erklärt sich das Verhalten des Kupfercyanids, sich in konz. HCl unverändert zu lösen u. auf Zusatz von W. oder Kali unverändert aus dieser Lsg. gefällt zu werden. Desgleichen wird HBr beim Kupferoxydul durch HCN ersetzt (Entw. von + 10,8 Cal), während HCN durch HJ unter Entw. von + 3,2 Cal. ersetzt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 598—99. [28/10*].) HESSE.

P. Duden und **M. Scharff**, *Über die Konstitution des Hexamethylentetramins*. Die verschiedensten Versuche zur Aufklärung der Konstitution des Hexamethylentetramins hatten bisher nicht den gewünschten Erfolg. Spaltungsprodd. lieferte nur die Einw. von salpetriger S., die gleichzeitig von GRIESS und HARROW und von FR. MAYER untersucht wurde. Entgegen der Angabe von GRIESS lassen sich die beiden entstehenden Nitrosoverbb. durch Reduktion in die entsprechenden Amidoderivate umwandeln, welche als substituierte Hydrazinbasen mit Aldehyden Kondensationsprodd. liefern. Die aus dem Nitrosamin, F. 105°, erhaltene Base, welche sich mit 3 Mol. Benzaldehyd vereinigt, hat Formel I. — Das Dinitrosopentamethylentetramin ist wahrscheinlich das erste Einwirkungsprod. der salpetrigen S., durch weitere Einw. der salpetrigen S. wird es in das Trinitrosotrimethylentriamin verwandelt. Für die Pentamethylentetraminderivate kommt, wie unten bewiesen wird, nur die Formel II. in Betracht.

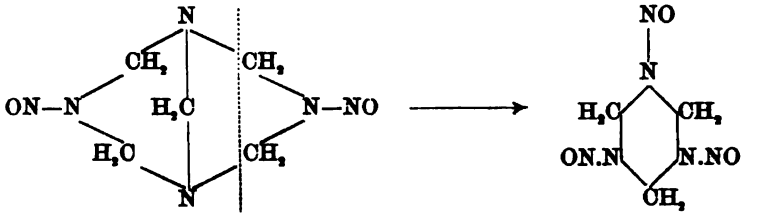
I.



II.



Die Bildung des Trinitrosotrimethylentriamins findet dann nach dem Schema:



statt (vgl. CAMBIER und BROCHET, 95. I. 480, welche nach Abschluß vorliegender Arbeit dieselben Formeln für die Nitrosoderivate aufstellten). — Die aus den Nitrosoverbb. entstehenden Hydrazinbasen spalten sich bei Einwirkung verdünnter Säuren nach den Gleichungen:

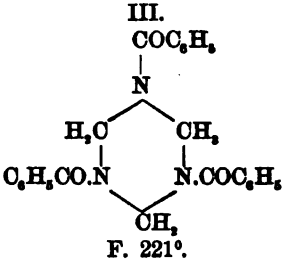
$$C_6H_{10}N_4(NH_2)_2 + 5H_2O = 5CH_2O + 2N_2H_4 + 2NH_3,$$
$$C_6H_6N_3(NH_2)_3 + 3H_2O = 3CH_2O + 3N_2H_4$$

in Formaldehyd und Hydrazin. Bei Reduktion der Nitrosoverbindungen mit Zn und Eg. entsteht direkt Hydrazin, resp. Formalazin, eine neue Darst. für Hydrazin. — Durch Einw. von Diazosalzen wird das Hexamethylentetramin ähnlich aufgespalten, wie bei der Rk. mit HNO_2, es entstehen Diazoamidoverbb.:

$$C_6H_{12}N_4 + 2C_6H_5N_2Cl = C_6H_{10}N_4(N_2C_6H_5)_2 + CH_2O + 2HCl.$$

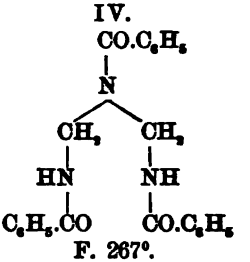
Bei Anwendung von überschüssigem Diazosalz entstand nicht ein dem Trinitrosotrimethylentriamin entsprechendes Prod. — Durch Einw. von Benzoylchlorid entsteht ein Gemenge von Prodd., bei denen das Mol. weitergehend aufgespalten ist. Die nach BAUMANN-SCHOTTEN erhaltenen zwei Prodd. haben die Formel III. und IV.

III.



F. 221°.

IV.



F. 267°.

Als Resultat der Untersuchung stellen Vff. für das Hexamethylentetramin die Formel V. auf.

Experimenteller Teil. *Reduktion des Dinitrosopentamethylentetramins.* Zur Darst. des Dinitrosopentamethylentetramins wird eine verd. Formaldehydlsg. mit der nötigen Menge NH_3 und dann mit 2 Mol. Nitrit und Eg. versetzt. In saurer Lsg. wird der Nitrosokörper leicht zersetzt, die Reduktion wird am besten mit Natriumamalgam ausgeführt. Eine Suspension des Nitrosoprod. in 10—20 Tln. k. W. wird allmählich mit 20 Tln. 4%ig. Amalgam bis zur Lsg. versetzt. Diese Lsg. reduziert FEHLING'sche Lsg., bei Zusatz von Benzaldehyd und Ansäuern scheidet sich *Benzalazin* aus. Durch Ausschütteln der mit NaOH versetzten Lsg. mit Essigäther erhält man eine teilweise kryst. Masse mit den Eigenschaften des Diamidopentamethylentetramins, welches in freiem Zustand nicht rein erhalten wurde. — *Dibenzylidendiamidopentamethylentetramin*, $C_6H_{10}N_2\ll^{N-N=CH.C_6H_5}_{N-N=CH.C_6H_5}$. Die durch Reduktion

des Nitrosamins erhaltene Lsg. wird mit der äquivalenten Menge Benzaldehyd versetzt, der nach einigen Stunden entstehende Krystallbrei abgesaugt u. aus Bzl. umkrystallisiert. Das Dibenzylidendiamidopentamethylentetramin krystallisiert in langen Nadeln, F. 226—227°, sll. in Chlf., zll. in Bzl., wl. in A. und Ä., durch konz. Alkali selbst beim Kochen nicht angegriffen, zerfällt beim Kochen mit verd. SS. in Formaldehyd, NH_3, Hydrazin und Benzaldehyd. — Es gelang nicht, aus der Benzylidenverb. das Diamidopentamethylentetramin als Sulfat abzuspalten. — *Di-o-oxybenzylidendiamidopentamethylentetramin*, durch Anwendung von Salicylaldehyd erhalten, weiſse Nadeln, F. 213°, ll. in Chlf., unl. in W., in Alkalien mit gelber Farbe l., durch Einleiten von CO_2 unverändert ausgefällt. — *Di-m-nitrobenzylidendiamidopentamethylentetramin*, entsteht durch Einw. von m-Nitrobenzaldehyd auf eine frische Lsg. des Diamidopentamethylentetramins, gelbe Nadeln (aus A.), F. 134°, zll. in A., Ä., Chlf., Bzl., unl. in Wasser. — *Dicinnamylidendiamidopentamethylentetramin*, aus A. glänzende Blättchen, F. 207°, ll. in Chlf., wl. in A. und Ä.

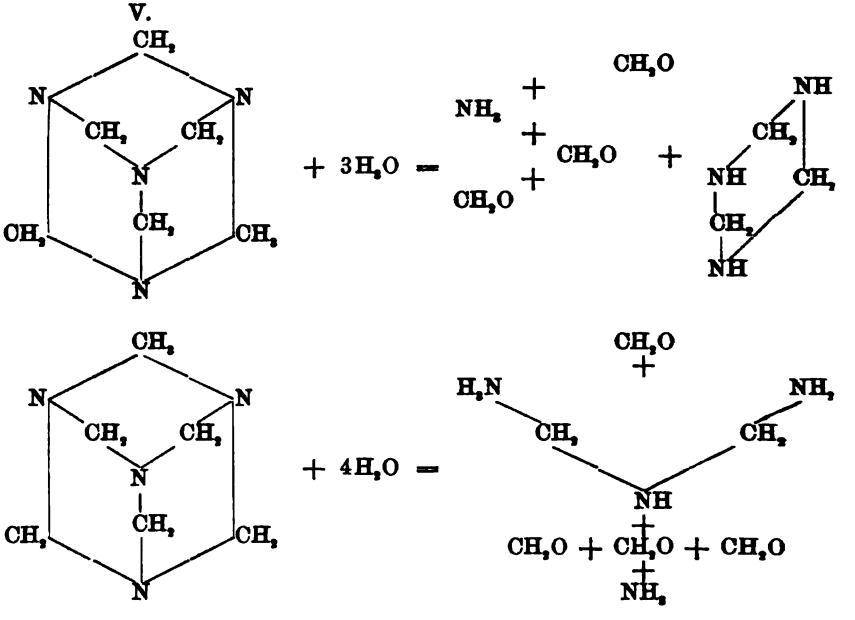
Versuche mit dem Trinitrosotrimethylentriamin. Darst. des Prod. nach Angaben von Mayer. Molekulargewichtsbestimmung bestätigen die Formel $(CH_2N_2O)_3$. — *Reduktion des Trinitrosotrimethylentriamins* wurde mit Na-Amalgam vorgenommen, bei gröſseren Mengen mit Natronlauge und Zinkstaub. Die freie Base konnte nicht rein erhalten werden, dagegen läſst sich die Salicylidverb., das *Tri-o-oxybenzylidentriamidotrimethylentriamin*, leicht gewinnen, aus A. oder Chlf. unter Zusatz von Ä. umkrystallisiert, weiſse Nadeln, F. 139—140°, sll. in Chlf., unl. in Ä., beim Erwärmen mit verd. SS. Spaltung in Hydrazin, Formaldehyd u. Salicylaldehyd (bezw. Oxybenzalazin, F. 209°).

Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf Hexamethylentetramin. — *Diazobenzolchlorid und Hexamethylentetramin.* Eine frisch bereitete Lsg. von 18,6 g Anilin mit 48 g 38%ig. HCl und 14,5 g Natriumnitrit wird unter starker Kühlung mit Sodalsg. neutralisiert, die filtrierte Lsg. mit einer gekühlten Lsg. von 14 g Hexamethylentetramin versetzt und bei Winterkälte 12—16 Stdn. stehen gelassen. Es scheidet sich ein Gemenge von Phenolbisdiazobenzol, F. 131°, in Ä. l. und ein in Ä. unl. Prod., welches durch Umkrystallisieren aus Benzol in gelbbraunen Blättchen, $C_{17}H_{20}N_8$, F. 228°, erhalten wurde, aus. Durch verd. SS. wird das Prod. in N, NH_3, Formaldehyd und Anilin gespalten, in HCl löslich ohne Gasentwickelung, wobei die Diazobenzolreste abgespalten werden. — *Bis-p-nitrodiazobenzolpentamethylentetramin*, $C_5H_{10}N_2{<}^{N-N=N.C_6H_4.NO_2}_{N-N=N.C_6H_4.NO_2}$. Während die vorige Rk. wenig glatt verläuft, entsteht diese Verb. quantitativ aus p-Nitrodiazobenzolchlorid u. Hexamethylentetramin unter Abspaltung von Formaldehyd. Durch zweimaliges Auskochen mit A. wird das swl. Prod. gereinigt, aus h. Äthylenbromid in gelben Nadeln krystallisierend, mit etwas niedrigerem F. als der des durch Auskochen gereinigten Prod. (244°). — *Bis-m-nitrodiazobenzolpentamethylentetramin*, entsteht ebenso glatt bei Anwendung von m-Nitrodiazobenzolchlorid, aus A. u. Chlf. in glänzenden, gelbgrünen Tafeln, F. 148°, sll. in Chlf., ll. in Bzl., wl. in A. und Ä., erhalten, durch verd. SS. bei gewöhnlicher Temperatur in N, Formaldehyd, NH_3 und m-Nitranilin zers. — *Pentamethylentetraminbisdiazobenzolsulfosäure*, entsteht als Na-Salz beim Versetzen einer längere Zeit in der Kälte gestandenen Lsg. von Diazobenzolsulfos. (in wenig W. gelöst) und Hexamethylentetramin mit Na-Acetat, aus W. umkrystallisiert, $C_{17}H_{18}N_8(NaSO_3)_2 + 6\,H_2O$, swl. in k. W., sll. in h. W. — Ag-Salz, weiſser Nd., Cu- u. Ni-Salz, kleine Nadeln (u. Mkr.).

Einwirkung von Benzoylchlorid auf Hexamethylentetramin. Beim Schütteln einer wss. Lsg. von Hexamethylentetramin mit 4 Mol. Benzoylchlorid unter Zusatz von NaOH entsteht eine feste, krümelige M., durch Aufkochen mit A. in weiſses Pulver sich verwandelnd, in Chlf. mit geringem Rückstand l., Chloroformlsg.

liefert bei Zusatz von Ä. ein kryst. Prod., welches durch Umkrystallisieren aus Äthylenbromid oder Chlf. in 2 Tle. zerlegt werden kann. Die in Äthylenbromid ll. Verb., F. 220—221° (III.), ist die Tribenzoylverb. des Trimethylentriamins, das schwerer l. Prod., F. 266—267°, ist das *Tribenzoyldiamidodimethylamin* (IV.), kryst. aus Chlf. bei Zusatz von Ä. in Rhomboedern. Durch die Einw. von Benzoylchlorid wird das Hexamethylentriamin in zweierlei Weise aufgespalten:

V.



Trimethylentriamin, *Trimethylentrimethyltriamin* (vgl. **95**. I. 1111). — Die aus Formaldehyd und Methylamin nach HENRY gewonnene Base, K_{14}. 162,5°, bildet in äther. Lsg. ein Pikrat, F. 127—128°, aus dessen Analyse hervorgeht, daſs die Base die Formel $(CH_2NCH_3)_3$ besitzt. (LIEBIG's Ann. **288**. 218—52. 5/11. [6/9.] Jena. Univ.-Lab.) HESSE.

H. v. Pechmann u. **Ph. Manck**, *Über die Einwirkung von schwefliger Säure auf Cyankalium und über Diazomethandisulfonsäure.* Die Prodd., welche ETARD bei der Einw. von SO_2 auf Cyankalium erhalten hat, haben Vff. bei ihrem Verf. nicht erhalten. Von den Formeln, welche bei der Addition von Kaliumdisulfit zu Cyankalium möglich sind, halten Vff. die Formel $NH_2CH(SO_3K)_2$ für die richtige, weil das entstehende Prod. die Isonitritrk. giebt, und weil es mit salpetriger S. unter Bildung einer Diazoverb. reagiert. — Wird Cyankalium in Kaliumdisulfitlsg. eingetragen, gelöst, die Lsg. erwärmt, bis alkal. Rk. eingetreten ist und dann vorsichtig mit HCl angesäuert bis die Fl. sauer bleibt, so kann man aus der Fl. durch konz. HCl das wl. *primäre aminomethandisulfonsaure Kalium*, $CHNH_2.SO_3K.SO_3H$, welches beim Kochen mit W. in seine Komponenten zerfällt, ausfällen. Unterläſst man das Ansäuren bei der obigen Darst., so krystallisiert nach einigen Tagen das *sekundäre aminomethandisulfonsaure Kalium* $CHNH_2(SO_3K)_2H_2O$. Beim vorsichtigen Diazotieren des primären Salzes entsteht *diazomethansulfonsaures Kalium*, $(SO_3K)_2C<\overset{N}{\underset{N}{\vdots}}$, H_2O, orangegelbe Prismen, welche im Schmelzröhrchen bei 120° verpuffen, in

Lsg. gekocht stürmisch Stickstoff entw. Durch HJ wird das Diazosalz in *jodmethandisulfonsaures Kalium*, $CHJ(SO_3K)_2$, $2H_2O$, durch Jod in *dijodmethandisulfonsaures Kalium*, $CJ_2(SO_3K)_2$, verwandelt. Beide Jodverbb. werden durch Natriumamalgam in Methandisulfos. übergeführt. Das diazomethandisulfonsaure Kalium addiert Kaliumsulfit und bildet *sulfohydraximethylendisulfonsaures Kalium*, $(SO_3K)_2C<\overset{NH}{\underset{N.SO_3K}{|}}$, H_2O, welches durch kochende SS. in Hydrazinsulfat, Schwefels. u. Methanoltrisulfons. gespalten wird, durch Eg. aber in das neutrale Salz $(SO_3K)_2C<\overset{NK}{\underset{N.SO_3K}{|}}$ übergeführt wird. Die Zers. des diazomethandisulfonsauren Kaliums durch W. verläuft ziemlich komplex. Das erwartete methanoldisulfonsaure Kalium entsteht dabei nicht, vielmehr Ameisens. u. Sulfit neben dem bereits bekannten methanoltrisulfonsauren Kalium. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2374—83. 28/10. [1/10.] München, Chem. Lab. k. Akad. d. Wissensch.) FROMM.

A. Pinner, *Über die Existenz der aus Blausäure entstehenden Imidoäther, Bemerkungen zu der Abhandlung von Nef.: Über das zweiwertige Kohlenstoffatom.* In der letzten seiner Abhandlungen über diesen Gegenstand (S. 637) behauptet NEF, der von PINNER dargestellte salzsaure Formimidoäther existiere nicht, sondern es handele sich bei dieser Verb. trotz der guten, einheitlichen Krystalle um ein Gemisch von 5 Salzen. PINNER weist nach, daſs das von NEF untersuchte, nicht auf die Analysen PINNER's stimmende Präparat erheblich mit NH_4Cl u. salzsaurem Formamidin verunreinigt sein muſste. Die übrigen Einwände NEF's werden aus den von PINNER bereits früher erörterten Eigenschaften der Imidoäther widerlegt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2454—58. 28/10. [5/10.].) SCHMITZ-DUMONT.

A. Hantzsch u. **L. Mai**, *Über Imidokohlensäureäther und die sogen. normalen Cyansäureäther.* Diese in Fortsetzung der Arbeit über Phenylimidokohlensäureäther vor längerer Zeit ausgeführte Untersuchung ergab gleichfalls das inzwischen von NEF (S. 637) veröffentlichte Resultat, daſs aus Na-Alkoholaten und CNCl nicht normale Cyansäureester (Cyanätholine) RO.C:N, sondern durch Addition von Alkoholen an den nicht existenzfähigen, normalen Cyansäureester vorwiegend Imidokohlensäureäther $(RO)_2C:NH$ neben kleinen Mengen normaler Cyansäureäther gebildet werden. Vff. beschränken sich deshalb auf Mitteilung ihrer abweichenden Versuchsbedingungen und einiger ergänzenden Angaben. Um normalen Cyansäurephenylester zu gewinnen, lieſsen sie in absolut äth. Lsg. NCBr und $NaOC_6H_5$ reagieren, erhielten jedoch den *Imidokohlensäurephenylester*, $(C_6H_5O)_2C:NH$. Derselbe bildet sich glatt, wenn nach der Gleichung $NCBr + NaOC_6H_5 + C_6H_5OH = (C_6H_5O)_2CNH$ abgewogene Mengen Na und C_6H_5OH in Ä. gelöst ($NaOC_6H_5$, in absolutem Ä. unl., wird durch Zusatz eines Moleküls C_6H_5OH in Lsg. gebracht) unter guter Kühlung mit NCBr versetzt werden. Beim Verdunsten der von NaBr abfiltrierten Lsg. wird er als weiſse, steinharte M., F. 54°, erhalten; wird am besten durch Lg. gereinigt; zerfällt nicht nur beim Erhitzen, sondern auch schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam in Phenol u. Cyanursäureäther; 10-stündiges Erhitzen der Lsg. in Lg. auf 70° genügt, um den Zerfall vollständig herbeizuführen. p-Bromphenolnatrium, welches sich ohne Zusatz von freiem Phenol in Ä. löst, führte gleichermaſsen nur zu *Imidokohlensäure-p-bromphenylester*, F. 129°, swl. in Ä. und k. A., l. in h. A. Der bromierte Ester spaltete sich nicht während des monatelangem Aufbewahrens. Aus der äth. Lsg. dieser Ester fällt trockenes HCl ein Chlorhydrat aus, welches, in W. gel., sofort Phenylcarbonat abscheidet.

Die fetten Imidokohlensäureester, insbesondere der *Äthylester*, erwiesen sich viel beständiger, letzterer wird erst bei mehrstündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr

auf 200° in A. u. Cyanursäureäther gespalten; läßt sich über BaO unzers. destillieren, K_{744}. 141°; durch Lösen in $^1/_{10}$N.-HCl und Rücktitrieren läßt sich der *Imidoäther quantitativ* bestimmen; zum *qualitativen Nachweis* versetzt man die wss. Lsg. mit einer Lsg. von Br in Alkali, selbst verd. Lsgg. geben einen Nd. von *Brommidokohlensäureäther*, $(C_2H_5O)_2C : NBr$ (vgl. SELIWANOW **93**. I. 698), schöne prismatische Krystalle, F. 43°, ll. in Ä. Bei Darstellung des Imidokohlensäureäthylesters in äth. Lsg. aus NCBr und C_2H_5ONa wurde durch Schütteln der Lsg. mit $^1/_{10}$N.-HCl und Rücktitrieren Bildung von 92% der theoretischen Menge des Imidoäthers gefunden. In verd. salzsaurer Lsg. hält sich der Imidoäther einige Zeit unzers. Bei Rk. von NCBr und CH_3ONa bildet sich neben dem Imidoäther der Cyanursäuremethylester in beträchtlicher Menge, durch Titration wurde bis 70% Imidoäther im Reaktionsprodukt gefunden. Durch Temperaturerhöhung bei der Rk. wird die Menge des Cyanursäureäthers gesteigert.

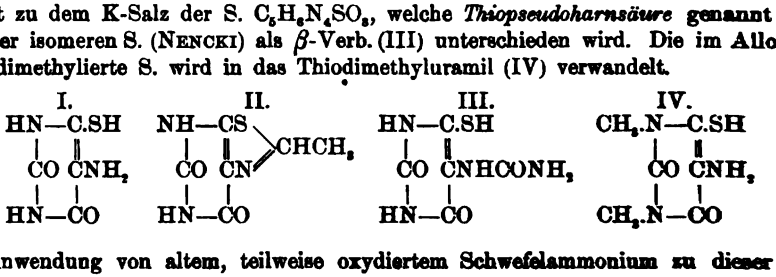
NCCl reagiert wie NCBr; in der Äthylreihe wurde mit ihm 90% Imidoäther erhalten. Zur *Darst. von Chlorcyan* empfiehlt es sich, bei 0° gesättigtes Chlorwasser unter Kühlung mit KCy bis zum Verschwinden der gelben Farbe zu versetzen, dann die Lsg. wieder mit Cl zu sättigen und wieder KCy zuzugeben (überschüssiges KCy wirkt zersetzend); durch Erhitzen im Wasserbad wird aus der Lsg. NCCl ausgetrieben, mit $CaCl_2$ getrocknet und verdichtet; 1—1,5 l der Lsg. geben so etwa 20 g NCCl. Cyanchlorid polymerisiert sich erst bei Ggw. von HCl zu Cyanurchlotid. Zur quantitativen Polymerisierung wurden 25 g NCCl mit 5 ccm bei 0° mit HCl gesättigtem Ä. unter guter Kühlung versetzt und eingeschmolzen. Nach Erwärmung auf Zimmertemperatur vollzog sich unter starker Wärmeentwickelung, welche 12 Stunden anhielt, die Polymerisierung.

Na-Phenolat, sowie Na-p-Bromphenolat reagierten mit Phenylisocyanat unter Bildung von Isocyanursäuretriphenylester; die Na-Phenolate hatten also nur als Kontaktsubstanzen gewirkt. Bestimmung des Molekulargewichtes dieses trimolekularen Esters, sowie des von HOFMANN aus Phenylisocyanat und Triäthylphosphin erhaltenen, als dimolekulares Phenylisocyanat bezeichneten Körpers ergab nach der RAOULT'schen Methode für ersteren die trimolekulare, für letzteren die dimolekulare Zus. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2466—73. 28/10. [5/10.].) SCHMITZ-DUMONT.

Emil Fischer u. **Lorenz Ach**, *Über einige schwefelhaltige Verbindungen der Harnsäuregruppe.* Bei Einw. von Schwefelammonium auf Harnsäure findet eine Spaltung der S. nach der Gleichung:

$$C_5H_4N_4O_3 + H_2S + H_2O = NH_3 + CO_2 + C_4H_5N_3SO_2$$

statt, das Reaktionsprod. wird von Vff. als ein Derivat des Uramils betrachtet, als *Thiouramil* bezeichnet und demselben Formel I zugeschrieben. Das Prod. reagiert als starke, einbasische S., das am S haftende H-Atom wird durch Metalle ersetzt. Essigsäureanhydrid wandelt das Thiouramil in eine zur Klasse der Thiazole gehörige Äthenylverb. (II) um; das Thiouramil verbindet sich wie das Uramil mit Kaliumcyanat zu dem K-Salz der S. $C_5H_6N_4SO_3$, welche *Thiopseudoharnsäure* genannt und von der isomeren S. (NENCKI) als β-Verb. (III) unterschieden wird. Die im Alloxankern dimethylierte S. wird in das Thiodimethyluramil (IV) verwandelt.



Bei Anwendung von altem, teilweise oxydiertem Schwefelammonium zu dieser Rk. entsteht ein Gemenge schwefelhaltiger Verbb., deren Trennung nicht gelang. Mit

HNO_2 entsteht aus einer dieser Verb. eine kryst. neue S. $C_4H_5N_5O_3$, welche mit der um die Elemente der H_2O ärmeren Stryphnins., $C_4H_3N_5O_2$, Ähnlichkeiten zeigt. Dieselbe wird von Vff. *Azurilsäure* genannt. — *Thiouramil*, zu einer Lsg. von 60 gr Harns. mit 2400 ccm w. W. u. zur klaren Lsg. nötigen KOH werden 1400 ccm H_2O u. 1 l frische Schwefelammoniumlsg. gegeben, die Harns. wird dann als NH_4-Salz in freien Nadeln ausgefällt. Durch 5—6stündiges Erhitzen des Krystallbreies im Autoklaven auf 155—160° entsteht eine klare Lsg., aus welcher sich beim Erkalten ein Teil des Ammoniumsalzes des Thiouramils ausscheidet; durch rasches Einengen u. Ansäuern mit Essigs. erhält man das Thiouramil in feinen gelben Nadeln, l. in 5—600 Tln. sd. W. Alkalische Lsgg. werden an der Luft rot gefärbt, durch Einw. von konz. HNO_2 entsteht H_2SO_4 u. Alloxan, Thiouramil färbt beim Kochen der neutralen oder mit HCl versetzten Lsg. einen Fichtenspan orange. Die wss. Lsg. giebt mit Quecksilberchloridlsg. einen weifsen Nd. — K-Salz, $C_4H_3N_4O_2SK + H_2O$, gelbe Nadeln oder Prismen. — Na-Salz, gelbe Nadeln, leichter l. als das K-Salz. — Ammoniumsalz, swl. in Schwefelammonium.

Spaltung des Thiouramils durch Salzsäure. Neben CO_2, H_2S u. Salmiak entsteht bei dieser Rk. salzsaures Glykokoll, welches durch Pb- u. Cu-Salz isoliert wurde. — *Methylierung des Thiouramils.* Das durch Einw. von CH_3J auf das K-Salz erhaltene, aus W. umkrystallisierte Methylprod. schm. bei 252—253°, giebt in neutraler Lsg. die Fichtenspanrk. nicht, auf Zusatz von HCl wenig intensive Rk. u. mit Chlorw. die Murexidprobe. Das Methylthiouramil ist zll. in h. A., sll. in Mineralss. u. Eg., in Alkalien l. unter Salzbildung. Durch Erhitzen mit 15 Tln. HCl (1,19) auf 150° bildet sich aus dem Methylthiouramil CO_2, NH_3 und Methylmerkaptan. — *Konstitution des Thiouramils.* Vf. begründet obige Konstitutionformel; es kommen noch eine Reihe anderer, tautomerer Formeln in Betracht. — *Äthenylthiouramil*, durch Kochen des NH_3-Salzes mit 30 Tln. Essigsäureanhydrid in schönen Nadeln nach der Gleichung:

$$C_4H_4N_3SO_2.NH_3 + (C_2H_3O)_2O = N_3H_5SO_2 + C_2H_4O_2NH_3 + H_2O$$

erhalten, F. 220—221°, l. in 200—220 Tln. sd. W., wl. in h. A., von verd. KOH in der Wärme gelöst, Lsg. in NH_3 bildet mit $AgNO_3$ einen gallertigen Nd., l. in viel NH_3, Lsg. giebt beim Abkühlen kryst. Ag-Salz. Verb. giebt mit Chlorw. die Murexidprobe.

Azurilsäure, $C_4H_5N_5O_3$. Durch Einw. von alter Schwefelammonlsg. (Polysulfide u. Thiosulfat enthaltend) auf Harnsäure entsteht ein lehmfarbiger Nd., l. in Mineralss. u. Alkalien. Werden 5 gr des Nd. mit 40 ccm HNO_3 (1,16) auf 50—60° erwärmt, so tritt Lsg. ein, Lsg. wird mit gleichem Vol. W. versetzt, mit NH_3 übersättigt und mit $AgNO_3$ das Ag-Salz der Azurils. gefällt, farblose, gallertige Masse, welche in der Siedehitze mit 1%iger HCl zerlegt wird. Aus der eingeengten Lsg. werden 1,4 gr farblose S. erhalten. Dieselbe schm. bei 275° unter Zers., zll. in h. A., sll. in Alkalien, giebt mit Chlorw. die Murexidprobe. — *β-Thiopseudoharnsäure* (III), $C_5H_6N_4O_2S + H_2O$, ist eine starke S., deren Salze durch Essigs. nicht zerlegt werden, ll. in h. W., swl. in sd. A. — Ag-Salz, gallertartig. — Mit Chlorw. oxydiert, giebt die β-Thiopseudoharns. sehr starke Murexidprobe. Verss., durch Einw. von konz. H_2SO_4, Chlorzink oder Essigsäureanhydrid zu Derivaten der Harns. oder des Xanthins zu gelangen, waren erfolglos. — *Oxalyldithiouramil*, $C_4H_3N_3SO_2.CO.COC_4H_4N_3SO_2$, entsteht beim Eintragen von 1 Tl. β-Thiopseudoharns. in 4 Tle. schmelzende Oxals. u. Erhitzen der Lsg. über 150—160° bis zur Verflüchtigung der überschüssigen Oxals. Beim Auslaugen mit A. u. Ä bleibt die Oxalylverb. zurück, welche durch starkes Alkali teilweise gespalten wird. — *β-Methylthiopseudoharnsäure* entsteht beim Einwärmen einer Lsg. von 5 g Methylthiouramil in 3 g cyansaurem Kali u. 8 gr W. u. Abkühlen der klaren Lsg. u. Zerlegen des in gelben Nadeln krystalli-

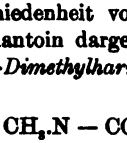
sierenden Kalisalzes mit verd. H_2SO_4, wenig gefärbte Nadeln, F. 290—350° (Zers.), swl. in h. A., ll. in Alkalien, Salze werden durch Essigsäure zerlegt. — *Thiodimethyluramil* (IV). 2 g der Dimethylharns., welche durch Schmelzen von Dimethylpseudoharns. mit Oxals. gewonnen wird, wurde in wss. NH_3 gelöst u. 30 ccm konz. Schwefelammoniumlsg. (frisch) zugesetzt, Krystallbrei auf 135—140° (Rohr) erhitzt. Das Thiodimethyluramil kryst. in farblosen Nadeln, bei 300° zers., l. in 70 Tln. h. W., zll. in h. A., ll. in Alkalien, in seinen Eigenschaften der nicht methylierten Verb. ähnlich. Die durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhaltene klare Lsg. giebt eine in h. W. u. A. ll., in Nadeln kryst. Verb.

Nachschrift. Vff. teilen mit, daſs sie nach Absendung der Arbeit erfuhren, daſs Weidel u. Siemilowicz der Wiener Akademie am 11. Juli eine Mitteilung ähnlichen Inhalts gemacht haben. (Liebig's Ann. **288**. 157—76. 5/11. [22/8.] Berlin. I. Univ. Labor.) Hesse.

E. Fischer u. **L. Ach**, *Neue Synthese der Harnsäure und ihrer Methylderivate.* Es gelang den Vff., durch Anwendung von schmelzender Oxals. als wasserentziehendes Mittel aus Pseudoharns. die Harns. zu erhalten und damit das Endglied der nachstehenden Reihe leicht verständlicher, glatt verlaufender Rkk. anzufügen, welche nun didaktisch den synthetischen Aufbau dieser wichtigen Verb. in bester Weise darstellt: Harnstoff u. Malons. geben Malonylharnstoff; dieser mit N_2O_3 die Isonitrosoverb. (Violurs.), welche zu Uramil reduziert wird; Uramil liefert mit K-Cyanat Pseudoharns. u. diese durch Abspaltung von W. die Harns. Das Verf. auf Dimethylpseudoharns. (Techow **95**. I. 30) angewendet, führte ebenso wie Erhitzen derselben mit $ZnCl_2$ u. Essigsäureanhydrid zu einer neuen (γ-)Dimethylharns., aus welcher durch weitere Methylierung eine neue Trimethylharns. u. als Endprod. die bekannte Tetramethylverb. resultierte.

Zur Darst. der Harns. auf dem neuen Wege werden 300 g käufliche Oxals. in einem gut gekühlten Kolben auf dem Ölbad geschmolzen u. nun 3 g fein zerriebener Pseudoharns. auf einmal in die Schmelze gegeben; dann wird rasch über freiem Feuer weiter erhitzt. Bei 145° ist eine klare Lsg. entstanden; bei 185° (etwa 10 Minuten nach Zugabe der Pseudos.) wird die Operation unterbrochen u. zur Entfernung der nicht verflüchtigten Oxals. das Reaktionsprod. mit A. ausgekocht u. mit Ä gewaschen. So werden etwa 65% der theoretischen Menge an Harns. erhalten, welche schwach rötlich gefärbt hinterbleibt. Zu völliger Reinigung wurde sie in NaOH-Lauge gel., mit einigen Tropfen $KMnO_4$-Lsg. versetzt, mit Tierkohle gekocht u. aus dem Filtat durch Eingieſsen in h. verd. HCl die Harns. als feines Krystallpulver abgeschieden. Die Identität des Präparates mit natürlicher Harns. wurde durch Analyse, Löslichkeit u. Krystallform der K- u. Na-Salze, Reduktionsvermögen gegen Fehling's- u. Ag-Lsg., sowie die Murexidprobe nachgewiesen, während seine Verschiedenheit von Pseudoharns. aufs Prägnanteste durch Oxydation mit $KMnO_4$ zu Allantoin dargethan wurde.

γ-Dimethylharns., $C_7H_8N_4O_3 + H_2O$, von nebenstehender Konstitution. Die aus h. W. in guten Nadeln oder Prismen krystallisierende S. verliert das eine Molekül Krystallw. bei 110°, F. 370° (unkorr.) unter Zers., swl. l. in k. W., A., Aceton, unl. in Chlf. u. Ä., l. in h. W.; ll. in Ammoniak, aus der h. konz. Lsg. fällt beim Abkühlen das Ammoniaksalz in feinen glänzenden Nädelchen aus, wird NH_3 erst weggekocht, so fällt beim Abkühlen die S. aus. Aus der leicht vor sich gehenden Lsg. in verd. NaOH- oder Na_2CO_3-Lsg. wird durch Zusatz von konz. NaOH-Lsg. das Na-Salz als weiſse, gallertartige, aus äuſserst feinen Nadeln bestehende Masse ausgefällt. Die ammoniakalische Lsg. giebt mit $AgNO_3$ ein galler-

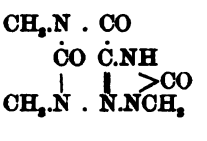


tiges, in der Kälte allmählich, beim Erwärmen schnell unter Abscheidung von Ag zerfallendes Ag-Salz. Die S. zeigt sehr stark die Amalinsäurerk. Zur Darst. dieser S. wurde zunächst Dimethyluramil nach dem Verf. von TECHOW in Dimethylpseudoharns. übergeführt u. von dieser 20 g in 60 g geschmolzene Oxals. wie bei der Harns. eingetragen. Man erhitzt dann schnell über freiem Feuer auf 170° u. giebt zu der noch heifsen Schmelze vorsichtig 4 Teile A., wodurch die Masse schnell zu einem Krystallbrei von Dimethylharns. erstarrt; Oxals. u. ein unten beschriebenes Nebenprod. werden vom A. gel. u. durch Waschen des Krystallbreies mit A. u. Ä. entfernt. Schliefslich wird die S. zur völligen Reinigung aus h. W. umkrystallisiert. Ausbeute 50—60% der angewandten Dimethylpseudoharns.

Vff. geben hierzu eine abgekürzte Methode zur *Darstellung von Dimethyluramil* aus Caffeïn (**95**. I. 1148). Die aus Caffeïn durch Oxydation mit $KClO_3$ und HCl erhaltene Dimethylalloxanlösung wird durch Zusatz von SO_2 entchlort, mit festem Ammoniumcarbonat neutralisiert, in einen Überschufs konz. $(NH_4)_2SO_3$-Lsg. eingegossen und eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Der beim Abkühlen entstandene Krystallbrei wird in dem Minimum konz. HCl gel., mehrere Stunden bei Zimmertemperatur belassen u. aus der von NH_4Cl abfiltrierten Fl. durch vorsichtige Neutralisation mit Ammoncarbonatlsg. das Dimethyluramil in Nädelchen abgeschieden. — Das oben erwähnte Nebenprod. krystallisiert aus dem alkoh. Filtrat in derben Krystallen aus und wird durch Waschen mit W. von Oxals. gereinigt. Ausbeute 15—20% der angewandten Dimethylharns. Nach Eigenschaften und Zus. ist diese Verb. identisch mit der *Desoxyamalinsäure* (E. FISCHER und L. REESE, **84**. 196), $C_{12}H_{14}N_4O_6$, F. 260°. Das charakteristische Na-Salz $C_{12}H_{12}N_4O_6Na_2$ scheidet sich in guten Nadeln oder Prismen aus, wenn die h. Lsg. der S. in verd. NaOH-Lsg. mit einem Überschufs konz. NaOH-Lsg. versetzt erkaltet. In Chlf. gel., mit Br versetzt, zur Trockne verdampft, giebt die Säure eine wenig gefärbte Br-Verb., welche mit Ammoniak unter heftiger Rk. sich in ein rotes Pulver, Murexoin, verwandelt; in W. l. mit tief purpurroter Färbung.

Gewinnung der γ-Dimethylharns. mittels Essigsäureanhydrid und $ZnCl_2$. 20 g Anhydrid, mit $ZnCl_2$ bis zur Sättigung gekocht, werden mit 10 g Dimethylharns. versetzt und nach Lsg. dieser S. nochmals mit $ZnCl_2$ gesättigt. Nach weiterem 20 Min. langem Kochen am Rückflufskühler wird die M. in 10 Vol. absol. A. gegeben, der entstehende Nd. nach dem Erkalten aus h. W. unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute an γ-Dimethyls. nur 25% der angewandten Pseudos. Als Hauptprod. der Rk. wurde aus den alkoh. Mutterlaugen ein aus W. in feinen, büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisierender, in A. ll. Körper erhalten, welcher nicht näher untersucht wurde.

β-Trimethylharnsäure, $C_8H_{10}N_4O_3$ (siehe nebenstehende Formel), F. nicht ganz konstant 315—320° (unkorr.) unter Zers. und Gasentwicklung, destilliert bei höherer Temperatur in kleiner Menge, feine, weifse Nädelchen, l. in 30 Tln. h. W., swl. in k. W., h. A., Chlf., unl. in Ä., ll. in Ammoniak und verd. NaOH-Lsg.; aus der Lsg. in dem letzteren Mittel wird durch einen geringen Überschufs an NaOH das Salz $C_8H_9N_4O_3Na$ abgeschieden, feine, weifse Nädelchen, enthalten Krystallw. ($2H_2O$), welches vollständig erst bei 130° entweicht. Die Trimethylsäure giebt mit Cl-W. starke Murexidrk., reduziert zum Unterschied von der isomeren α-Verb. ammoniakalische Ag-Lösung beim Kochen, wird von PCl_5 schwerer angegriffen, als die α-S., nach zweistündigem Erhitzen mit 2 Tln. PCl_5 und 4 Tln. $POCl_3$ auf 165—170° wird sie in ein ll., schwer zu reinigendes Produkt verwandelt. Zur Darst. werden 10 g Dimethylharns. in 200 ccm $^1/_2$N.-NaOH-Lsg. eingetragen, zu der h. Fl. 17,5 g PbN_2O_6 in Lsg. zugegeben, das ausgeschiedene feinkrystalline



Pb-Salz gewaschen, bei 120° scharf getrocknet, staubfein zerrieben, mit der je gleichen Menge CH_3J u. Ä. im Rohr 12 Stdn. auf 120° erhitzt, das erhaltene Prod. mit viel W. ausgekocht, die Lsg. durch H_2S von etwas Pb befreit, mit NH_3 übersättigt und stark eingeengt. Beim Erkalten der konz. Lsg. scheidet sich die Trimethyls. ab u. wird aus etwa 30 Tln. h. W. umkrystallisiert. Die Struktur dieser S. nach obiger Formel folgt aus der Struktur der γ-Dimethylharnsäure und aus der Spaltung in CO_2, CH_3NH_2 u. $CH_3.NH_2CO_2H$ beim Erhitzen mit konz. HCl im geschlossenen Rohr.

Verwandlung der β-Trimethylharns. in Tetramethylharns. wird ganz analog der Darst. der β-Trimethylharns. aus der Dimethyls. durch Erhitzen des Pb-Salzes der Trimethylharns. mit der je gleichen Menge CH_3J u. Ä. im Rohr während 10 Stdn. auf 100—110° bewirkt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2473—80. 28/10. [9/10.] I. Berliner Univ.-Lab.) SCHMITZ-DUMONT.

H. v. Pechmann u. **L. Vanino**, *Über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Urethan.* Beim Erhitzen von Benzoylchlorid und Urethan mit Pyridin in kochendem Wasserbade während 10—12 Stunden erhalten Vff. zwei in NaOH l. u. daraus durch SS. fällbare Verbb. *Benzoylurethan* sll. in A., F. 110°, welches beim Erhitzen z. Tl. in Benzonitril, CO_2 u. A. zerfällt, und *Benzoylallophansäureester*, wl. in A., F. 179°, welches bei weiterem Erhitzen in Benzonitril und eine Verb. F. 223° zerfällt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2383—84. 28/10. [1/10.] München, Chem. Lab. k. Akad. d. Wissensch.) FROMM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Emil Fischer und **Paul Lindner**, *Über die Enzyme einiger Hefen.* Es wurde das Verhalten der von SCHEIBLER und MITTELMEIER näher untersuchten *Melibiose* gegen Bierhefen untersucht. Auszüge von Frohberg- und Saaz-Unterhefe, sowie die getrockneten Hefen selbst spalteten die Melibiose in Hexosen (Glucose u. Galaktose), für deren Nachweis die Phenylhydrazinprobe diente (Gärung wurde durch Zusatz von Toluol oder Thymol verhindert). Dagegen waren die Oberhefen Saaz u. Frohberg ohne Einw. auf Melibiose. Vff. schließen daraus, daß diese Hefen kein Enzym enthalten, welches eine nennenswerte Spaltung des Disaccharids bewirken kann. Da die Oberhefen S. u. F. das den Rohrzucker spaltende Invertin enthalten, so stand dieses Resultat im Widerspruch mit der Angabe von SCHEIBLER u. MITTELMEIER, daß die Melibiose durch längere Behandlung mit Invertin völlig gespalten werde. Thatsächlich konnten aber Vff. keine Veränderung der Melibiose durch Invertin konstatieren, so daß anzunehmen ist, daß das von den genannten Autoren verwendete Invertin noch die anderen Enzyme der Bierhefe enthielt. (Wchschr. Brauerei **12**. 959—60. 4/10.) MEYER.

M. Gonnermann, *Ein diastatisches Ferment in der Zuckerrübe* (Beta vulgaris var.). Vf. hat aus Rübensaft ein diastatisches Ferment in Glycerinlsg. gewonnen. Dieselbe ist auf Rohrzuckerlsg. ohne Einw., vermag aber in kurzer Zeit Amylodextrin in Dextrose überzuführen. Es scheint demnach, daß analog der Diastasewirkung im gekeimten Getreide, auch in den süß schmeckenden Wurzeln ein Enzym vorhanden ist, welches die Hydrolyse der Stärke vermittelt. Der Umstand, daß bei der „künstlichen" Hydrolyse stets Dextrose entsteht, während die Umsetzung im lebenden Pflanzenkörper vorwiegend Saccharosen liefert, weist nach Ansicht des Vfs. darauf hin, daß es schwerlich gelingen könne, direkt aus Stärke Saccharose künstlich darzustellen. — Ref. vermag dieses Bedenken um so weniger zu teilen, als die neuesten Unterss. von E. FISCHER wiederum erwiesen haben, daß bei der Wirkung der Enzyme ein besonderes biologisches Moment nicht in Frage kommt. (Chem.-*Ztg.* **19**. 1806 bis 1807. 5/10.) MEYER.

A. Bau, *Über ein neues Enzym der Hefe.* Die Verss. des Vfs. zeigen, daſs die Enzyme der Oberhefe *Melibiose* nicht zu zerlegen vermögen, während dieselbe durch Unterhefe in ihre beiden Monosen (Glucose und Galaktose) gespalten wird. Daraus geht hervor, daſs Melibiose erst gespalten werden muſs, um gärungsfähig zu werden (vgl. E. FISCHER und LINDNER, S. 1048). Weiterhin wurde festgestellt, daſs Melibiose und ihre Komponenten Fruktose und Melibiose bei Ggw. eines Enzyms der Unterhefe auch für Oberhefe vollständig vergärbar sind. Die Verb. der Unterhefe, welche Melibiose in die beiden Monosen zerlegt, nennt Vf. *Melibiase*. In der Hefe, d. h. den Arten des Sammelbegriffes S. cerevisiae kommen also die folgenden Enzyme vor: 1. *Invertin*, l. in W., fällbar durch A., ist allen Arten der Gruppe S. cerevisiae gemeinsam. Spaltet Rohrzucker in Invertzucker u. Melitriose in Fruktose u. Melibiose. Der Vf. schlägt für diesen Körper die Namen „Euinvertin" oder „Euinvertase" vor. 2. *Hefenglucase*, unl. in W.; spaltet Maltose u. Isomaltose in Glucose; ist ebenfalls allen Arten und Rassen von S. cerevisiae gemeinsam, während 3. *Melibiase* nur in Unterhefen auftritt; sie ist in W. schwierig oder gar nicht l., wie die Glucase. (Chem.-Ztg. **19**. 1873—74. 16/10.) MEYER.

Nastukoff, *Versuche über die Reduktionskraft reiner Hefen; Mittel, dieselbe zu messen.* Reine Weinhefen (Portugal u. Champagne), Bierhefe aus Brüssel, Saccharomyces apiculatus u. Saccharomyces pastorianus wurden in eine 10%ige Saccharoselsg. unter Zusatz von 5 g (pro Liter) des von GASTINE (**89**. II. 956) empfohlenen Salzgemisches, in welchem das Calciumsulfat durch Magnesiumsulfat ersetzt war, gebracht. Als Reagens auf das gebildete Sulfid wurde Wismutsubnitrat, welches ein schokoladefarbenes Sulfid liefert, angewandt und aus der entstehenden Färbung auf die Energie der reduzierenden Kraft geschlossen. Zunächst wurde auf diesem Wege festgestellt, daſs dieselbe Hefeart unter denselben Bedingungen nur wenig abweichende Resultate liefert, dagegen zeigen die verschiedenen Arten verschieden reduzierende Eigenschaften. Aus dem Vergleich des Grades der Schwärzung der Fl. mit der Menge des gebildeten A. oder CO_2 wurde konstatiert, daſs diese beiden Rkk. nicht gleichmäſsig, sondern voneinander unabhängig zu verlaufen scheinen. — Die Reduktionswirkungen wurden auch andererseits dadurch gemessen, daſs ein mit der Fl. gefülltes, unten mit einer Membran verschlossenes Glasrohr in einen mit derselben Fl. unter Zusatz von 2% Wismutsubnitrat gefüllten Glasballon getaucht wurde. Die im Glasrohr entstehende Reduktion wird durch die Färbung des durch Diffusion eingetretenen Wismutsubnitrats angezeigt. Anstatt dieselbe direkt als Maſs zu verwenden, kann man die beim Kochen beständige Färbung benutzen, welche das entstehende Wismutsulfid mit den gleichzeitig gebildeten Nitriten bildet. Setzt man die Reduktionswirkung der Hefe der Champagne gleicht, so erhält man auf den beiden Wegen folgende Verhältniszahlen:

	1. Verfahren	2 Verfahren.
Weinhefe (Champagne)	1,00	1,00
Weinhefe (Portugal)	0,75	—
Saccharomyces pastorianus	0,50	0,83
„ apiculatus	0,25	0,33
Bierhefe (Brüssel)	0,25	0,24

(C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 535—36. [14/7*.].) HESSE.

J. Starke, *Über den angeblichen Einfluſs der Eiweiſskörper auf Stärke und Glykogen.* Vf. schlieſst aus Verss. mit Eieralbumin, daſs Eiweiſs nicht im stande ist, aus Stärke oder Glykogen Zucker zu bilden, und glaubt, daſs, wenn eine Zuckerbildung stattfände, dieselbe dem Einflusse von Bakterien zuzuschreiben sei. So wurde

auch in Mischungen von sterilisiertem Fibrin mit Glykogen- oder Stärkelsg. kein Zucker gebildet; dieser liefs sich aber nachweisen bei Verwendung von nicht sterilisiertem Fibrin, auch dann, wenn die Mischungen sich steril erwiesen; Vf. glaubt, dafs in diesem Falle die Wirkung von diastatischem Fermente, welches dem Fibrin anhafte, ausgehe.

E. Salkowski, der Referent, weist hiergegen auf die Resultate von Schwiening hin, welche zeigen, dafs in sterilisierten Mischungen Eiweifskörpern die Fähigkeit, Stärke zu verzuckern, zukommt. (Anl. de physiol. **1895**. 455; Centr.-Bl. f. med. Wiss. **1895**. 769—70. [2/11.].) Siegfried.

Willibald Winkler, *Zur Charakterisierung der Duclaux'schen Tyrothrixarten, sowie über die Variabilität derselben und den Zusammenhang der peptonisierenden und Milchsäurebakterien.* Vf. untersuchte, die sieben wichtigsten Tyrothrixarten, die Duclaux mittels der Verdünnungsmethode in flüssigem Nährboden gezüchtet und nach dem Wachstum in Milch, sowie nach den chemischen Umsetzungen, welche sie in derselben hervorbringen, charakterisiert hat, auch in ihrem Verhalten auf Gelatineplatten und in den gebräuchlichsten Nährböden, um so die Erkennung derselben auch bei dem Koch'schen Verf. möglich zu machen. Alle Tyrothrixarten sind gröfsere Bacillen, die in Milch und auch auf anderen Nährböden längere, zusammenhängende Fäden bilden. Die einzelnen Stäbchen erreichen besonders in Milch oft eine ansehnliche Länge, sie bilden leicht Sporen, die dann eine Hitze von 100 bis 150° kurze Zeit überstehen. Das Caseïn der Milch wird von ihnen mehr oder weniger peptonisiert, Fleischwasserpeptongelatine, wenn auch zu Zeiten spät, verflüssigt. Auf Kartoffeln gedeihen sie gut.

Beschrieben werden Tyrothrix tenuis Duclaux (sechs Varietäten), Tyrothrix urocephalum Ducl., Tyr. distortus Ducl., Tyr. filiformis Ducl., Tyr. geniculat. Ducl., Tyr. scaber Ducl., Tyr. turgidus Ducl., Bac. XVI Adametz (**89**. I. 800). Darauf folgt die bakteriologische Unters. des Cantalkäses, aus dem Duclaux vornehmlich seine Tyrothrixarten isoliert hatte, u. Verss. über die Käsereifung mit den erwähnten Tyrothrixarten.

Aus diesen Versuchen mit Tyrothrixarten ergiebt sich, dafs sich einige (T. tenuis) mehr an die Heu- und Kartoffelbacillen, andere (T. urocephalum, filiformis) mehr an die aërob oder fakultativ aërob wachsenden Granulobakterienarten anschliefsen. Sie besitzen grofse Anpassungsfähigkeit an verschiedene Nährböden und ändern dabei leicht ihre Eigenschaften. In Milch wirken alle peptonisierend; Buttersäurebildung ist nur bei einzelnen unter Umständen wahrzunehmen. Milchzucker befördert bei den meisten das Wachstum, scheint aber das Peptonisierungsvermögen zu beeinträchtigen. — Von T. tenuis wurden verschiedene Varietäten beobachtet, von denen die extremsten sind: 1. eine die Milch stark peptonisierende, die Gelatine verflüssigende Form. — 2. Eine Milchs. produzierende, stark gärende, Milchzuckergelatine nicht verflüssigende Form. — 3. Eine fluoreszierende, auf Kartoffeln einen roten Farbstoff bildende Art. Es differenziert sich also hier eine Bakterienart durch fortgesetzte Züchtung in ein peptonisierendes, ein (zwar nicht ausschliefsliches) Milchsäurebakterium u. ein Pigmentbakterium. — Der Bac. XVI Adam. läfst sich bezüglich seiner Fähigkeit, Milchs. zu produzieren, in eine Form umzüchten, in der er peptonisiert. Von den Tyrothrixarten erwiesen sich besonders T. urocephalum und die peptonisierende Art von T. tenuis als die Käsereifung u. Lochung begünstigend. Es können also auch peptonisierende Bakterien an der Lochbildung im Käse Anteil nehmen. Dafs bei der Käsereifung vermutungsweise die peptonisierenden Bakterien die Hauptrolle spielen, bei der bakteriologischen Unters. der reifen Hartkäse aber immer Milchsäurebakterien in bei weitem überwiegender Zahl hervortreten, deutet Vf. so, dafs gewisse peptonisierende Bakterien sich im Käse in Milchsäurebakterien verwandeln,

resp. die Eigenschaft der Milchsäurebildung stärker entwickeln. Aufser dem Verhalten von T. tenuis u. urocephalum spricht auch dasjenige von Bac. XVI ADAM. aus dem Emmenthaler Käse für diese Annahme. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **1.** [Abtlg. II]. 609—19. 657—74. Tierphys. Inst. k. k. Hochsch. f. Bodenkultur. Wien.) PROSK.

Pharmazeutische Chemie.

J. J. Latsche, *Die Gewinnung der Kohlensäure aus Bachmut'schem Dolomit zur Bereitung künstlicher Mineralwässer u. die Gewinnung von Bittersalz aus den Rückständen.* Der in der Umgegend von Charkow in grofsen Massen vorhandene Dolomit enthält 30—45% CO_2 und 7—15% MgO u. liefert ein zur Herstellung von Mineralwässern sehr geeignetes reines, geruch- u. geschmackloses CO_2-Gas. Als Nebenprod. kann schwefels. Mg gewonnen werden, indem die rückständigen Lagg. der CO_2-Gewinnung behufs Fällung des Fe mit frischer Kalkmilch versetzt und nach erfolgter Klärung eingedampft und zur Krystallisation gebracht werden. (Pharm. Z. f. Rufsland **34**. 578—80. 10/9. [2/6.] Charkow.) v. SODEN.

A. Tschirch, *Indische Fragmente.* — **K. Th. Hallström**. 2. *Vergleichend anatomische Studien über die Samen der Myristicaceen und ihre Arillen.* Vff. haben die anatomischen Verhältnisse der männlichen und weiblichen Blüte, sowie die Entw. der Früchte und Samen von Myristica fragrans untersucht. Die Abhandlung berichtet ferner über vergleichende anatomische Studien der Samenschalen und Arillen von Myristica fatua, malabarica, argentea, corticosa, cahyba, Bicuiba, ferner Virola surinamensis, guatemalensis, sabifera, Horsfieldia glabra, H. Iryaghedhi, macrosoma, Knema intermedia u. glauca, Mondora-Myristica, Myristica subalulata u. Teysmanni. In einer Tabelle sind ferner die Rkk. zusammengestellt, welche die gepulverten Arillen von verschiedenen Myristicaarten mit $(NH_4)_2CO_3$, Na_2CO_3, $Ba(NO_3)_2$, $FeCl_3$, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, NH_3, KOH, H_2SO_4 geben. (Arch. der Pharm. **233**. 443—500. 10/9. 25/9. [3/5.] Bern. Pharm. Univ.-Inst.) v. SODEN.

G. H. van der Wal, *Acidum hydrobromicum Fothergill.* Das vom Vf. untersuchte Präparat enthielt 7,05% HBr, 8,3% saures weinsaures Kali, 0,15% KBr. Vf. fand, dafs KBr und KCl die Löslichkeit von Weinstein bemerkbar vermindern, dagegen NaBr, NaCl sie etwas, essigsaures Kali ziemlich und essigsaures Natron sie stark vermehren. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **7**. 289—93. Oktober.) MUHLERT.

C. Kippenberger, *Über die chemischen Vorgänge bei der Einwirkung einzelner wasserlöslicher Salze auf die Carbonate der alkalischen Erden und auf Magnesiumcarbonat, nebst einer Bemerkung über Magnesia usta der Pharmakopöen* (vgl. **94**. II. 176. 451). $MgCO_3$ löst sich bekanntlich in $MgSO_4$-haltigem W. reichlicher auf, als in reinem W.; Verss., eine hierbei etwa entstehende Doppelverb. duch Abkühlen der Lag. oder durch kalte, fraktionierte Krystallisation oder durch fraktioniertes Fällen mit A. zu isolieren, gaben kein Resultat. Vf. glaubt annehmen zu dürfen, dafs die Grundursache der vermehrten Löslichkeit des $MgCO_3$ der hydrolytische Zerfall des $MgSO_4$ in seine Ionen Mg u. SO_4, bezw. unter Mitwirkung von H_2O, in $Mg(OH)_2$ u. H_2SO_4 ist. H_2SO_4 wirkt dann weiter auf $MgCO_3$ lösend unter Bildung von $MgSO_4$ und $Mg_2H_2(CO_3)_3$ ein. Das frei gewordene Molekül $Mg(OH)_2$ wird einerseits beim weiteren Zerfall eines neuen Moleküls $MgSO_4$ durch die entstandene freie SO_4 wieder gelöst, andererseits ist die Möglichkeit seines Bestehens neben Mg-Sesquicarbonat wohl denkbar. Die Fällung einer hydroxydhaltigen $MgCO_3$, wie solche als Magnesia carbonica des Handels beim Vermischen der Lagg. von $MgSO_4$ oder $MgCl_2$ mit denen der Alkalicarbonate entsteht, ist nach obiger Anschauung leichter erklärlich. Ähnlich wie $MgSO_4$ wirken auch $MgCl_2$ und Chloride, Sulfate und Nitrate der Alkalien. Ca-,

Ba-, Sr-, Mn-Carbonate zeigen nicht dasselbe Verhalten, wie $MgCO_3$ bei Einw. von lösl. Alkalisalzen; hingegen bewirkt $CaCl_2$ in wss. Lsg. momentan eine vermehrte Löslichkeit der frisch gefällten $CaCO_3$. — Eine Hauptbedingung für die Löslichkeit von $MgCO_3$ in doppelt kohlensauren Alkalien ist, daſs das $MgCO_3$ im fein verteilten, bezw. frisch gefällten, „aktiven" Zustande angewandt wird; das auskrystallisierte „passive" hydratisierte $MgCO_3$ ist nicht geeignet. — Bezüglich der früher erwähnten (**94**. I. 856) Darst. des kryst. hydroxydfreien $MgCO_3$ kann man auch, anstatt vom $MgCO_3$, vom fein verteilten $Mg(OH)_2$ ausgehen; ein solches ist durch Glühen von Magnesit, Dolomit etc., welche Gesteine passives Carbonat enthalten, erhältlich. Beim längeren Schütteln von Alkalicarbonatlsg. mit viel $MgCO_3$ oder $Mg(OH)_2$ wird ohne weiteres ein mikrokrystallinisches $MgCO_3$, welches fast hydroxydfrei und dem nach dem PATTINSON-Prozeſs dargestellten ebenbürtig ist, erhalten.

Magnesia usta. Die Anforderungen, welche die verschiedenen Pharmakopöen an dieses Präparat, das langsam, aber beständig CO_2 anzieht, stellen, sind im allgemeinen zu scharf. Die Probe des deutschen Arzneibuches ist auſserdem zu unbestimmt und würde besser durch eine quantitative CO_2-Bestimmung unter Festsetzung eines Maximalgehaltes an Carbonat ersetzt. (Berichte d. pharm. Gesellsch. **5**. (1895). 245—57. [16/8.] Zürich. Techn.-chem. Lab. d. Polytechn.) v. SODEN.

Benyšek, *Argentamin.* Das Präparat hat bei Gonorrhoëbehandlung sehr gute Dienste gethan und dürfte sich hierfür bald einbürgern. Es wird am besten in wss. Lsgg. dispensiert, in gelben oder braunen Flaschen. Hauptbedingung für die Haltbarkeit der Lsg. ist die Anwendung von vollkommen chemisch reinem W., da Argentamin leicht reduziert wird. (Pharm. Post **28**. 469. 13/10. [24/9.] Fiume.) v. SODEN.

A. Schneider, *Zur Prüfung von Plumbum aceticum.* Ein durch seine bläulichgrüne Farbe ausgezeichnetes Plumbum acetic. enthielt Berliner Blau. — Die Grenze der Empfindlichkeit, bei welcher noch ein Cu-Gehalt im Bleiacetat wahrgenommen werden kann, liegt bei einem Gehalt von Cu-Acetat im Bleiacetat für NaOH-Lauge als Reagens bei 1 : 250, NaOH-Lauge und Weins. 1 : 300, Na_2CO_3 1 : 300, NH_3-Fl. 1 : 1000, Ferrocyankalium 1 : 2000, Ferrocyankalium und $MgSO_4$ 1 : 4000. (Naturforsch. Versamml. Lübeck 1895; Pharm. Centr.-H. **36**. 550. 26/9. Dresden.) v. SODEN.

L. van Itallie, *Metalldoppelsalze des Antipyrins.* Vf. stellte das Antipyrinzinkchlorid dar durch Vermischen von alkoh. Lsgg. von $ZnCl_2$ und Antipyrin in molekularen Verhältnissen. Zus. und Eigenschaften wie die Angaben von SCHUYTEN (S. 642). Die entsprechende Zus. zeigen das Zinkjodid und Zinkbromid, beide gut krystallisierend. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **7**. 295—98. Oktober.) MUHLERT.

L. Allain, *Über ein einfaches Verfahren, die Zersetzung des Chloroforms mit Hilfe von Schwefel zu verhindern.* Bekanntlich wird Chlf. unter dem Einfluſs des Lichtes, der Wärme und der Luft leicht zers.; ein geringer Alkoholzusatz verlangsamt diese Zers. Dagegen zeigte ein mit gereinigtem, sublimiertem S gesättigtes, gereinigtes Chlf., welches vier Monate lang bei 20—40° dem Licht in verschlossenen Flaschen ausgesetzt war, keine Veränderung. Ein beim Verdunsten auftretender schwefelartiger Geruch war auch bemerkbar, wenn Chlf. mit S frisch behandelt worden war. Der beim Abdestillieren des geschwefelten Chlfs. rückständige S hatte schwachen Knoblauchsgeruch, während das Chlf. selbst alle Eigenschaften eines reinen Prod. zeigte und mit $AgNO_3$, Bleiacetat, Jod, Zink etc. nicht reagierte. Dieses Chlf. wurde ohne Nachteil als Anästetikum angewendet. — Behufs Reinigung des sublimierten S wurde derselbe 24 Stdn. mit der vierfachen Menge NH_3-Fl. kalt stehen gelassen, dann mit k. W. bis zur neutralen Rk. gewaschen und 4 Tage bei 40°, zuletzt 15 Tage über H_2SO_4 getrocknet. (J. Pharm. Chim. [6.] **2**. 252—55. 15/9. Marseille.) v. SODEN.

Soulard, *Jodwatte.* Jodbestimmung: Die abgewogene Watte, ca. 1 g, wird mit 10 ccm $^1/_{10}$-Normallsg. von unterschwefligs. Na, auf 100 ccm verdünnt, 5—10 Min. lang verrührt, bis sie vollkommen entfärbt ist. Von dieser Lsg. werden 50 ccm unter Zusatz von etwas frisch bereiteter Stärkelsg. mit $^1/_{10}$-Normaljodlsg. titriert. Die Darstellungsmethoden der Jodwatte sind verschieden; man befeuchtet Watte mit einer Lsg. von Jod in einem leichtflüchtigen Lösungsmittel, oder man wendet KJ-Lsg. zum Imprägnieren an und setzt dann das J durch Einleiten von Cl in Freiheit. Beide Methoden sind mangelhaft. Die beste Methode ist folgende: Die mit dem fein pulverisierten J bestreute, getrocknete Watte wird in einem passenden, mit Glasstöpsel gut verschliefsbaren Glasgefäfs auf 100° einige Stunden erhitzt (Sandbad). Die Joddämpfe durchdringen die Watte gleichmäfsig. Das Prod. hat eine Farbe wie gerösteter Kaffee. Die Watte absorbiert schneller, wenn sie vorher nicht besonders getrocknet, sondern lufttrocken war. Die Unterss. ergaben, dafs bei Anwendung von 8% J nur 5% als freies J in der nach letzterer Methode dargestellten Watte vorhanden und nachweisbar sind; die übrigen 3% J gehen mit der Watte Verbb. ein. (Bull. de la Soc. de pharm. de Bordeaux. Juli; J. Pharm. Chim. [6.] **2**. 255 bis 262. 15/9.) V. SODEN.

Benario, *Citrophen, ein neues Antipyreticum u. Antineuralgicum.* Vorl. Mittlg. Das Citrophen kann als das citronensaure p-Phenetidin, $C_6H_4(OH)\left(\begin{matrix}CONH\\OC_2H_5\end{matrix}>C_6H_4\right)_2$, bezeichnet werden. Es sind demnach zwei Phenetidingruppen mehr darin vorhanden, als im Phenacetin und Laktophenin, woraus man theoretisch folgern mufs, dafs das Citrophen seinen Vorgängern um das Zweifache überlegen sein müsse. Das Präparat läfst beim Genusse den angenehm erfrischenden Geschmack im Munde zurück u. ist infolge dessen sehr gut zu nehmen. F. 181°, l. in ca. 40 Tln. k., in 50 Tln. sd. W., kann also in Lsg. u. subkutan sehr gut gegeben werden, ein Vorteil vor den beiden erwähnten Phenetidinverb. Tierverss. ergaben die Unschädlichkeit des Citrophens, seine Wirkung ist eine antipyretische und antineuralgische. In sieben Typhusfällen konnten Dosen von 0,5—1,0 g im Verlauf von 2 Stdn. die Temperatur um 2—3° herabsetzen. Da selbst Tagesdosen bis zu 6 g und mehr anstandslos gut vertragen wurden, so kann man durch gröfsere Einzelgaben entschieden noch bessere Resultate erzielen. Weitere Mitteilungen sind in Aussicht gestellt. (Dsch. med. Wchschr. **21**. 423. Frankfurt a. M.) PROSKAUER.

R. Seifert, *Erklärung zu der vorläufigen Mitteilung über Citrophen* (s. vorst. Referat). Vf. macht darauf aufmerksam, dafs Verbb. aus Phenetidin und Citronens. schon seit vielen Monaten in den Warschauer Hospitälern als Antipyretica angewendet werden, u. dafs NENCKI u. JAWORSKI darüber in der Gaz. Lekarska vom 27/5. 95. berichtet haben. Die Annahme BENARIO's, dafs das Citrophen deshalb wirksamer als das Phenacetin oder Laktophenin sein müsse, weil es drei Phenetidingruppen enthalte, ist ein Irrtum; vom chemischen Standpunkte aus ist der Phenetidingehalt beider Präparate fast gleich, denn Phenacetin enthält 76,5%, Citrophen 75% Phenetidin. NENCKI und JAWORSKI haben überdies nachgewiesen, dafs von den drei möglichen Verbb. des Phenetidins mit Citronens. diejenige die wirksamste ist, welche die meisten noch inaktiven Säuregruppen besitzt. Der brauchbarste Arzneistoff dieser Serie ist mithin die *Monophenetidincitronensäure* oder das *Apolysin*, in dem zwei Carboxylgruppen frei geblieben sind: $CH_2(COOH).C(OH).COOH.CH_2.CONH.C_6H_4O.C_2H_5$. Das Apolysin ist der leichtlöslichste Stoff dieser Reihe: 1 Tl. l. in 55 Tln. k. W. und in 1 Tl. w. W., F. 72° C. Besonderes Interesse verdienen seine Salze mit Chinin, Caffeïn und den übrigen Alkaloiden zur Herbeiführung kombinierter Arzneiwirkungen. Citrophen ist entgegen den Angaben BENARIO's geschmacklos u. wl. in W. (1 Tl. in 13000 Tln. k. W.).

Das Apolysin wurde in Tagesdosen bis zu 6 g u. in Einzeldosen von 0,5—1,5 g mit vielfachem Erfolge als Antipyreticum und Antineuralgicum verabreicht; selbst größere Dosen davon hatten keine Nebenwirkungen zur Folge. Die bekannte herzschwächende Wirkung des Phenetidins ist nicht mehr vorhanden, wahrscheinlich infolge der Ähnlichkeit des Apolysins mit der Citronens. und in Übereinstimmung mit der von NENCKI gefundenen Regel, daſs durch Eintritt von Säuregruppen in einen giftigen Stoff die Toxität desselben gemildert, bezw. ganz aufgehoben werden kann. (Dtsch. med. Wchschr. **21**. 523—24.) PROSKAUER.

Knoll & Co., *Thyraden (Extr, thyreoidae Haaf).* Durch eine neue verbesserte Methode der Extraktion der Schilddrüse — auf Veranlassung von **Kocher**, Bern, durch **Haaf jun.** und **Traczewski** daselbst ausgearbeitet — wurde ein Präparat erhalten, welches alle wirksamen Bestandteile der Drüse enthält, dabei geruchlos und nicht giftig ist. Zur Unterscheidung von anderen Thyreoideapräparaten des Handels wurde dasselbe *„Thyraden"* genannt. Die zur Verwendung kommenden Drüsen werden unter tierärztlicher Kontrolle nur von gesunden Tieren entnommen u. streng aseptisch weiter verarbeitet. Thyraden ist mit reinem Milchzucker so eingestellt, daſs 1 Tl. Thyraden = 2 Tln. frischer Schilddrüse entspricht. Vff. haben die Darst. des Thyradens für alle Länder, mit Ausnahme der Schweiz, übernommen. Der Name „Thyraden" ist gesetzlich geschützt. (Ludwigshafen a. Rh. Sep. v. Vff.) ARNDT.

Knoll & Co., *Ferropyrin* (Ferripyrin), eine Verb. von 1 Mol. Eisenchlorid mit 3 Mol. Antipyrin, stellt ein dunkelrotes, krystallinisches, im gepulverten Zustand orangerotes Pulver dar, welches sich in 5 Tln. k. W. mit dunkel blutroter Farbe l. Das Salz ist durchaus luftbeständig und enthält 12% Eisen und 64% Antipyrin. Die Lsg. schmeckt leicht adstringierend, besitzt aber selbst in gröſserer Konzentration keine Ätzwirkung. — Ferropyrin wird leicht resorbiert und ohne Magenstörungen vertragen. (Ludwigshafen a. Rh. Sep. v. Vff.) ARNDT.

L. van Itallie, *Über Aminol.* A. Chemischer Teil. Unter dem Namen Aminol kommt ein als Desinfektans für inneren Gebrauch angepriesenes Mittel in den Handel, angeblich die wss. Auflösung eines antiseptisch und desodorisierend wirkenden Gases. (Nach NAYLOR C. **94**. I. 1086 durch Einw. von Kalk auf Heringslake gewonnen. D. Ref.) Nach Analysen des Vfs. enthält dasselbe in 1 l: 1,52 g Calciumoxyd, 3,516 g NaCl, 0,289 g Trimethylamin.

E. J. van Itallie, *Über Aminol.* B. Bakteriologischer Teil. Die bakteriologische Prüfung wurde mit Staphylococcus pyogenes aureus ausgeführt in der Weise, daſs sterilisierte seidene Fäden mit den Kulturen imprägniert, bei 30° getrocknet, dann in die Aminollsg. gelegt, nach dem Herausnehmen das anhängende Aminol abgespült und die Fäden auf Agar übergeführt wurden. Hierbei zeigte sich, daſs selbst ein 24-stündiges Verweilen in dem Aminol die Bacillen noch nicht vollständig abgetötet hatte. Aminol ist also nur ein sehr unsicheres u. schwaches Desinfektionsmittel. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **7**. 298—304. Oktober.) MÜHLERT.

C. André, *Ein neues lokales Anästhetikum, Guajakol.* Vf. hebt die Vorteile hervor, die das Präparat als schmerzstillendes Mittel gegenüber dem Cocaïn besitzt. Die Wirkung tritt erst nach ca. 5 Min. ein und ist dafür auch von längerer Dauer. Das Guajakol hat aufserdem keine toxischen, wohl aber stark antiseptische Eigenschaften und wird am besten in einem neutralen Öl (5%) aufgelöst u. angewendet. (J. Pharm. Chim. [6.] **2**. 294—98. 1/10.) v. SODEN.

A. Schneider, A. *Über Borosal.* Das gegen Fufsschweifs gebrauchte Präparat ist eine fast farblose, sauer reagierende, mit W. klar mischbare Fl. Zu seiner Darst. wird wahrscheinlich Alaunlsg. zuerst mit Glycerin, dann mit Boraxlsg. gemischt und

dem an Salzen armen Rückstand die Schwefels. wie gewöhnlich als Bariumsulfat. Störend ist bei dieser Methode nur die Ggw. von Blei; ist dasselbe vorhanden, so muſs man die Ndd., in denen sich Bleisulfat finden könnte, mit Natriumcarbonat auskochen und das Filtrat auf Schwefels. prüfen. (J. Amer. Chem. Soc. **17**. 814—22. Oktober.) BODLÄNDER.

E., *Bemerkung zur Bestimmung des Stickstoffs nach den Vereinbarungen der analytischen Kommission des Vereins deutscher Düngerfabriken.* Vf. tadelt an den vereinbarten Vorschriften für die KJELDAHL-Methode die Verwendung von HgO, bezw. $CuSO_4$ und K_2S an Stelle des geeigneteren Hg u. Zn, ferner bei Ermittelung des Gesamtstickstoffs die Benutzung von Phenolschwefels. an Stelle der bessere Resultate gebenden Sulfosalicylsäure. (Dtsch. Chem.-Ztg. **1895**. 349—50.) SCHMITZ-D.

Th. Schloesing (Sohn), *Über die Bestimmung des Argons.* In Fortsetzung der früheren Unters. (S. 945) hat Vf. zu konstatieren versucht, ob die Substanzen, mit welchen das Argon in dem angewandten App. in Berührung kommt, die Ursache des geringen Verlustes bei Best. des Argons bilden. Die Verss. ergaben, daſs die Verluste der Berührung mit Stahl, Porzellan, Kupfer und Kupferoxyd nicht zuzuschreiben seien, und daſs der Gesamtverlust ca. 0,25% war, wenn die Magnesiumröhre nicht erhitzt wurde, 0,5—1%, wenn die Röhre erhitzt wurde. Im Durchschnitt kann man annehmen, daſs der Fehler ca. 0,7% des Argons beträgt. — Das Verf. wurde nur zur Bestimmung des Argons in normaler Luft angewandt, welche ca. 10 m oberhalb des Bodens in Paris entnommen worden war. Es ergaben sich folgende Resultate:

	Argon	
	in 100 Vol. atmosphärischem Stickstoff	in 100 Vol. Luft mit einem Gehalt von 79,04% N.
25. September	1,185	0,9369
26. September	1,183	0,9349
30. September	1,185	0,9367
1. Oktober	1,180	0,9325
4. Oktober	1,185	0,9363
Mittel	1,184	Mittel 0,935.

Ganz ähnliche Resultate wurden mit einer Luft aus 300 m Höhe gewonnen. Macht man die Korrektion von 0,7% im Mittel, so werden die Zahlen auf 1,192, resp. 0,941 erhöht. — Mit Hilfe dieses Wertes berechnet Vf. die Differenz zwischen den Gewichten eines Liters atmosphärischen u. chemischen Stickstoffes, welche von RAYLEIGH und RAMSAY direkt zu 0,0067 g bestimmt worden war. Dieselbe ist gleich 0,0063, welche Zahl der direkt gefundenen also sehr nahe kommt. — Vf. teilt noch einige Bestimmungen von Argon in der Luft, welche aus verschiedenen Erdböden entnommen war, mit:

	Argon in 100 Vol. N
Luft 0,20 m tief aus dem Boden eines Fichtenwaldes . .	1,170
Luft 0,40 m tief aus einem Ackerboden	1,169
Luft 0,40 m tief aus einem Ackerboden . . . . , . .	1,155
Luft 0,40 m tief aus einer Gartenerde	1,118.

Der Gehalt der Luft an Argon in der Erde ist also durchschnittlich geringer. Vf. schreibt diesen Mindergehalt der lösenden Wirkung des W. zu (Argon ist nach RAYLEIGH u. RAMSAY zweieinhalbmal löslicher in W. als Stickstoff). (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 604—6. [28/10.*].) HESSE.

L. Barthe, *Über die Bestimmung der Borsäure.* Das von JAY u. DUPASQUIER (S. 505) angegebene Verf. zur Bestimmung der Bors. erscheint Vf. nicht genau genug

u. nicht genügend begründet. Insbesondere haben JAY u. DUPASQUIER unterlassen, der quantitativen Bestimmung eine qualitative Analyse vorhergehen zu lassen. VILLIERS und FAYOLLE (S. 842) haben in Weinen nicht Bors. gefunden, während JAY und DUPASQUIER behaupten, bis 0,022 g im Liter nachgewiesen zu haben. Zur Titration von 0,00012 g Bors., welche JAY und DUPASQUIER im W. von l'Ourcq nachgewiesen haben wollen, sind 0,39 ccm $^1/_{10}$ Normalkali notwendig, während die Korrektion 0,2—0,3 ccm betragen kann. Demgegenüber hält Vf. sein früher (**94.** I. 603) angegebenes Verf. für genauer. Die von JAY und DUPASQUIER und anderen Autoren angewandten Indikatoren (Blau C4B, Orange Poirrier II u. III, Orange III) geben ungenaue Resultate, da Bors. nicht wie die schwachen SS. reagiert. Vf. hat dieses nachgewiesen durch Einw. von Bors. auf eine Lsg. von Jodkalium u. Kaliumjodat: Jod wird nicht freigemacht. Mit Hilfe von Stockrosenauszug und Phenolphtalein konnte Vf. Bors. und Alkali in den Boraten nebeneinander titrieren. Der Stockrosenauszug wird durch kurzes Macerieren der Rosenblätter in destilliertem W. dargestellt, die schwach rote Lsg. wird durch SS. lebhaft rot gefärbt, durch Alkali grün. (J. Pharm. Chim. [6.] **2**. 345—47. 15/10.) HESSE.

H. Moissan, *Über die Bestimmung des Bors.* (Ann. Chim. Phys. [7.] **6**. 428 bis 432. — C. **93**. II. 152.) ARENDT.

N. Tarugi, *Die Untersuchung auf Chromate und Arsenite in der qualitativen Analyse.* Der Nachweis von Chromaten und Arseniten nebeneinander ist nach Vf. mit den bisher befolgten Methoden nicht möglich, wenigstens wird stets eine gewisse Quantität beider verloren. Dies rührt daher, daſs beim Kochen von Natriumarsenit u. Kaliumchromat die beiden Verbb. reduzierend u. oxydierend aufeinander wirken, wobei zuletzt unl. *Chromarseniat* entsteht; so daſs die Lsg. entweder eines der gesuchten Elemente oder beide nicht mehr enthält. Eine ähnliche Bildung von Chromarseniat hat statt beim Eindampfen salpetersaurer Lsgn. von Silberarsenit u. Silberchromat. (Gaz. chim. ital. **25**. II. 248—51. 9/10. [29/6.] Pisa. Lab. d. Prof. SCHIFF.) FROMM.

H. Wedding, *Vereinheitlichung der chemisch-analytischen Untersuchungsmethoden des Eisens.* Es wird die Notwendigkeit einheitlicher, streng für jeden Spezialfall präzisierter, analytischer Methoden begründet u. kurz der Stand der hierauf zielenden Bestrebungen u. Resultate beleuchtet. (Stahl u. Eisen **1895**. 988—93.) SCHMITZ-D.

H. v. Jüptner, *Über die Vereinbarung einheitlicher analytischer Untersuchungsmethoden für Eisen und Stahl.* Nach einer Beleuchtung der durch Analysendifferenzen hervorgerufenen Übelstände, welche durch Beispiele aus der Praxis gestützt werden, werden die Fehlerquellen besprochen nach folgenden Gesichtspunkten: 1. Grobe Fehler des Analytikers; zu vermeiden durch die Wahl guter Analytiker, möglichste Reduktion der Laborantenarbeit u. Vermeidung von Überbürdung. 2. Fehler der angewendeten Instrumente; der Analytiker soll über ihre Gröſse orientiert sein, um sie nötigenfalls berücksichtigen zu können. 3. Fehler der analytischen Methoden; hier muſs auf Vermeidung oder Kompensation der Fehler hingearbeitet werden. 4. Fehler der Operationen (Analysenverluste etc.). 5. Persönliche Fehler des Arbeiters; ein wichtiger Faktor, in welchem die verschiedenen Urteile über ein und dieselbe Methode oft begründet sind. 6. Die den Berechnungen zu Grunde gelegten Atomgewichte, deren Unterschiede Ursache von bedeutenden Analysendifferenzen sein können, zumal bei Bestimmung eines in groſser Menge vorhandenen Bestandteiles; hier wären die zu benutzenden Atomgewichte einheitlich festzusetzen oder von neuem auf Richtigkeit zu prüfen. 7. Ungleichheit des Probematerials, bedingt durch die ungleiche Beschaffenheit des Materials (z. B. ein 2,3 m hoher Stahlingot enthielt nach STABB's Unters., 60 cm vom Kopf entfernt, 0,92% C; 0,535 Mn; 0,043 Si; 0,161 S; 0,261 P und 75 cm vom

Fufs entfernt 0,37 C; 0,498 Mn; 0,006 Si; 0,026 S; 0,096 P) oder dadurch, dafs bei gepulvertem Material, z. B. grauem Roheisen, ein grofser Teil des brüchigen Graphits am Boden des die Probe enthaltenden Gefäfses sammelt; Umrühren der Späne zwecks besserer Mischung erhöht nur das Herausbröckeln des Graphits. Vf. empfiehlt, um diesem Mifsstand zu begegnen: a. Durchschnittsproben von Metallen ganz auszuschliefsen u. eine Reihe von Einzelproben zu untersuchen, aus denen dann das Mittel berechnet wird. So wird gute Übereinstimmung von Probe und Gegenprobe und ein Bild von den Schwankungen in der Zus. des betreffenden Materials erhalten. (Wird fortgesetzt.) (Österr. Z. Berg-Hütt. **43**. 575—76.) SCHMITZ-DUMONT.

Melchior Kubli, *Über eine neue Methode der Chininprüfung.* I. Prüfung des käuflichen schwefelsauren Chinins. Es existiert bis jetzt keine exakte Methode zur richtigen Chininbestimmung, namentlich mit Rücksicht auf den Cinchonidingehalt; die gebräuchliche offizinelle NH_3-Methode von KERNER & WELLER, sowie die Oxalatprobe von SCHÄFFER und andere haben Mängel, welche Vf. kritisiert. Die neue Methode des Vfs. zerfällt in zwei Proben, die Wasserprobe u. Carbodioxydprobe. 1. *Die Wasserprobe* beruht auf dem Umstand, dafs die Sulfate der alkaloidischen Begleiter des Chinins in W. löslicher als Chininsulfat sind, während die freien Alkaloidbasen sich umgekehrt verhalten. Macht man daher in einem wss. Auszug von käuflichem Chininsulfat die Base durch Alkali frei, so wird die zum Wiederauflösen derselben nötige Wassermenge eine Vorstellung von dem Grade der Verunreinigungen geben, vorausgesetzt, dafs man die Normalwassermenge kennt, welche chemisch reines Chininsulfat unter gleichen Verhältnissen zur Lsg. braucht. Bei der Ausführung der Probe werden 1,793 g von dem zu prüfenden, bei 40—50° verwitternden Chininsulfat, welche 2 g des mit normalem Krystallwassergehalt (14,45%) versehenen Salzes entsprechen (der Wassergehalt des Handelschinins ist wechselnd, während das bei 40—50° verwitterte genau 2 Mol. H_2O [4,6%] enthält u. luftbeständig ist) im tarierten Glaskölbchen mit 60 g W. unter Umschwenken zum Sieden erhitzt, 5 Min. lang gekocht und auf 62 g Gesamtgewicht gebracht. Die auf 19—20° abgekühlte Lsg. wird nun in ein Wasserbad von 20° C. ½ Stde. lang gesetzt, wobei jeweilig umgeschwenkt u. gegen Ende einmal kräftig durchgeschüttelt wird, und filtriert. 5 ccm des Filtrats, dessen Temperatur 20° betragen mufs, pipettiert man in einen schmalen Glascylinder (Höhe ca. 8 cm, Inhalt ca. 25—30 ccm), tröpfelt vermittels eines Tropfgläschens genau 3 Tropfen (24 Tropfen müssen 1 ccm füllen) Na_2CO_3-Lsg. (1 Tl. Na_2CO_3 und 10 Tle. H_2O) hinzu, bewirkt durch 2—3-maliges sanftes Wenden des Glases aus der senkrechten in die horizontale Richtung und wieder zurück die Verteilung der entstandenen Trübung und läfst dann aus einer Bürette so lange destilliertes W. von genau 20°, unter jeweiligem sanften Wenden des Glases, hinzufliefsen, bis die Opaleszenz verschwindet. Dieser Vorvers. wird verschiedene Male wiederholt, wobei man die Menge des (auf einmal) zulaufenden W., welche zum Verschwinden der Opaleszenz nötig ist, variiert. Die richtige, zur Lsg. der Base genügende Wassermenge ist diejenige, welche, auf einmal zufliefsen gelassen, nach dreimaligem sanften Wenden des Glases nebst Inhalt die Opaleszenz des letzteren vollständig zum Verschwinden bringt. Die Temperatur der Mischung mufs bei genauem Arbeiten zwischen 20—21° liegen. Chemisch reines Chininsulfat erfordert unter diesen Bedingungen genau 10 ccm H_2O von 20°. Dieser Titre wird nun, wie die weiteren Verss. ergaben, durch einen Zusatz der verschiedenen Chinaalkaloide erhöht, u. zwar beträgt die Titrezunahme des Normalchinins für eine Verunreinigung mit 1% Cinchonidinsulfat 0,4 ccm, mit 1% Hydrochininsulfat 0,6 ccm, mit 1% Chinidinsulfat 2,6 ccm, mit 1% Cinchoninsulfat 0,7 ccm. — Bei der Anwendung von Gemischen verschiedener Zus. dieser Nebenalkaloide stimmt die gefundene Titrezunahme nicht immer ganz mit der berechneten überein. Wenn die linksdrehenden Alkaloide (Cin-

chonidin, Hydrochinin) in den Verunreinigungen des Handelschinins vorherrschen, was stets der Fall zu sein pflegt, so bleibt bei Ggw. von Hydrochinin der berechnete Titrewert hinter dem gefundenen zurück; derselbe schwankt jedoch pro Prozent Verunreinigung bei Ggw. aller vier Beialkaloide innerhalb enger Grenzen. Chinidin u. Cinchonin, die rechtsdrehenden Begleiter des Chinins, sind immer nur in sehr geringer Menge vorhanden. An einer Anzahl von Titrebestimmungen verschiedener Gemische werden die Titreänderungen gezeigt. Hiernach steigt, wenn die rechtsdrehenden Begleiter mit nur 5% an der Gesamtverunreinigung des Chininsulfates partizipieren, der Titre des letzteren pro Prozent Verunreinigung um 0,75 ccm, bei 40% um 1 ccm. Letztere Erhöhung ist das Maximum, da mehr wie 40% rechtsdrehende Nebenalkaloide im Handelschinin nicht vorkommen. Vf. schlägt für das offizinelle Chininsulfat den Titre 12 ccm vor, unter Zugrundelegung eines Titre von 10 ccm für reines Sulfat. (Forts. folgt.) (Pharm. Z. f. Rufsland **34**. 593—98. 17/9.; 609—13. 24/9.; 625—28. 1/10.; 641—46. 8/10. Kiew. Militärhospital.) v. Soden.

Petit, *Die denaturierten Sprite; Prüfung und analytische Methoden.* Die Ausführungen des Vfs., welche sich hauptsächlich gegen die offiziellen Unterss. des Laboratoriums der Verwaltung der indirekten Steuern zu Paris richten, haben für deutsche Verhältnisse wenig Interesse, da die in Frankreich angewandten Methoden zur Unters. der denaturierten Sprite u. der zur Denaturierung benutzten Ingredienzen vollkommen von den in Deutschland vorgeschriebenen abweichen. Vf. schliefst aus seinen Unterss., dafs diese Methoden durchweg inkorrekt sind und zu ganz falschen Resultaten führen, sowie, dafs die in Frankreich geübte Art der Denaturierung betrügerische Manipulationen keineswegs ausschliefst. (Mon. scient. [4.] **11**. II. 702—8. Oktober.) Meyer.

A. Kremel, *Über den Nachweis von Aloë in Gemischen.* Alkoh. auf Aloë zu prüfende Tinkturen werden bis zur Extraktkonsistenz eingedampft u. der Rückstand in so viel W. gel., dafs voraussichtlich eine 1%ig. Aloëlösung entsteht. Pulver und Pillen sind vorher in A. zu lösen und dann wie Tinkturen weiter zu behandeln. Zu prüfende wss. Auszüge werden auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, Rückstand in A. gel. u. weiter wie oben bearbeitet. Diese angestellten wss. Lsgg. werden mit Bleiessig im Überschufs versetzt, filtriert, u. aus dem Filtrat das überschüssige Pb mit Na_2SO_4 gefällt u. wieder filtriert. Diese Lsg. giebt bei Ggw. von Aloë mit Br-W. einen gelben Nd., mit $CuSO_4$ (in starker Verdünnung) Gelbfärbung; mit PAe., Bzl., CS, geschüttelt, färbt die äth. Schicht beim Schütteln mit NH_3 letzteres fuchsinrot. Wird die wss. Aloëlösung zur Trockne verdampft, mit 6-fachem Gewicht konz. HNO_3 mehrere Stunden digeriert u. dann mit 3 Tln. W. versetzt und weiter längere Zeit digeriert, so scheidet sich auf weiteren Wasserzusatz nach dem Erkalten Chrysamins. in gelben Krystallen aus. (Pharm. Post **1895**. Nr. 37; Apoth.-Ztg. **10**. 754—55. 26/10. Wien.). v. Soden.

L. Crismer, *Kritische Lösungstemperaturen, eine neue Konstante für die Analyse und Identifizierung der Fettkörper, Kohlenwasserstoffe u. ätherischen Öle.* Zur Identifizierung der genannten Prodd. empfiehlt Vf. die Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur der Fette etc. in A., d. h. derjenigen Temperatur, bei welcher das unter Druck in A. gelöste Fett etc. sich wieder auszuscheiden beginnt. Das Phänomen erklärt sich nach Ansicht des Vfs., welche er in einer der belgischen Akademie der Wissenschaften vorgelegten Abhandlung (Bulletin de l'Academie des sciences de Belgique [3.] XXX. S. 97) ausführlicher dargelegt hat, auf Grund der neueren Anschauungen über die Theorie der Lsgg. Die beim Abkühlen eines homogenen Systems von Fett und A. auftretende Trübung ist dem Nebel, der sich beim Abkühlen von Gasen, welche unter hohem Druck stehen, zeigt, absolut ähnlich. — *Ausführung des Verfahrens.* In ein einseitig geschlossenes Kaliglasrohr von 9 cm

Länge u. 5—6 mm Breite werden einige Tropfen Fett etc. u. etwas mehr A. (90%ig) mittels kleiner Pipetten eingeführt, das Röhrchen einige Zentimeter oberhalb der Oberfläche des A. ausgezogen, zugeschmolzen und mit Platindraht, wie bei Bestimmung des F., an ein Thermometer befestigt und im Schwefelsäurebad erhitzt. Der Meniskus zwischen Fett und A. ist anfangs konvex, flacht sich mit steigender Temperatur ab und ist in der Nähe der kritischen Lösungstemperatur horizontal. Es wird noch 10° höher erhitzt, die Flamme abgestellt und durch Schütteln des herausgenommenen Thermometers eine homogene Mischung der beiden Fll. hergestellt. Das Ganze wird dann schnell wieder in das Bad gebracht u. langsam abkühlen gelassen. Sobald sich Trübung einstellt, wird die Temperatur — die kritische Lösungstemperatur — abgelesen. — In der ausführlichen Abhandlung (Association belge des Chimistes 1895. Nr. 5) giebt Vf. eine grofse Anzahl seiner Bestimmungen an, bei welchen sehr übereinstimmende Zahlen erlangt wurden. Erwähnt seien folgende Werte: Butter 99°, 100°, 101°, 104°; Margarine 123,5, 124,5; Arachisöl 123; Cotonöl 115,5; Sesamöl 120, 121; Olivenöl 122,5, 123; Rüböl 136 (roh), gereinigt 132,5; Hanföl 97; Nufsöl 100,5; Thran 111,5; Ricinusöl 0; Leinöl 70; Kakaobutter 126,5. — Einige ätherische Öle wurden mit A. + 25% W. ($D^{15,5}$. 0,8603) untersucht und ergaben folgende Resultate: Bergamottöl 39,5; Citronenöl 116; Eukalyptusöl, Nelkenöl, Pfefferminzöl, Santelholzöl 0 bis — 8°, Wachholderöl 149,5; Öl von Pinus pumilio (Latschenkieferöl) 122; Öl von Pinus sylvestris (Kiefernadelöl) 131—131,5°. (Association belge des Chimistes **1895**. Nr. 5. 1.—30. Sept. — Chem. Revue der Fett- u. Harzindustrie **1895**. Nr. 27; 1. 20/10.) HEBER.

G. Denigès, *Über eine neue cyanimetrische Methode und über die Anwendung derselben.* Die vom Vf. (**94**. I. 355) angegebene Methode zur genauen Bestimmung der Blausäure wurde aufser zur Unters. des Kirschlorbeerwassers u. des Quecksilbercyanids auch ausgedehnt auf die mafsanalytische Bestimmung des Silbers (vgl. **94**. I. 354). Die Möglichkeit, nach dieser Methode das Silber auch in gefärbten oder ammoniakhaltigen Fll. sicher zu bestimmen, wurde angewandt zur Bestimmung des Chlors in verschiedenen tierischen Fll., namentlich in der Galle, dem Harn, dem Blut, der Cystenflüssigkeit und der Milch, sowie in alkoh. Getränken. In gleicher Weise wurden nach dieser Methode Brom und Jod bestimmt, und es wurden insbesondere Methoden angegeben, jodhaltige, organische Medikamente zu unters. (vgl. **95**. 934). Auf der Fällung der Harnsäure durch Silbernitrat und Bestimmung des Silbers im Nd. beruht die vom Vf. (**94**. I. 747) angegebene Methode der Bestimmung der Xanthinharnsäure u. des Theobromins. Auf der Bestimmung des durch Reduktionsmittel ausgeschiedenen Silbers nach seinem Verf. basiert der Vf. ein Verf. zur Bestimmung des Arsens, welches als Arsenwasserstoff Silber aus einer ammoniakalischen Lsg. von Silbernitrat reduziert, sowie des Hydroxylamins und des Phenylhydrazins. (Ann. Chim. Phys. [7.] **6**. 381—428. November.) BODLÄNDER.

Rudolf Schulz, *Zur Untersuchung des Blutes auf Kohlenoxyd.* 2 ccm Blut- u. 8 ccm gewöhnliches Wasser werden im Reagensglas gemischt, 10 ccm einer 3%ig. Tanninlsg. rasch zugegeben und alles durch 1—2-maliges Schütteln durchgemischt. Es entsteht dann eine die ganze Mischung einnehmende Gerinnselbildung von roter Farbe. Diese rote Farbe bleibt bei CO-haltigem Blut bestehen, während sie bei CO-freiem mehr und mehr in Graubraun übergeht. Der Unterschied ist bei einem Blut mit 10% CO noch sichtbar; die Beobachtungszeit mufs mindestens 24 Stunden dauern. (Zeitschrift f. Medizinalbeamte **1895**. 20. 530; Apoth.-Ztg. **10**. 754. 26/10.) v. SODEN.

L. Medicus, *Zur Bestimmung von Aldehyd im Weingeist.* Nach Verss., welche PAUL auf Veranlassung Vf.'s angestellt hat, erwies sich nur die von SCHIFF entdeckte und später wieder von GAYON vorgeschlagene Rk. mit fuchsinschwefliger S.

als empfindlich und leicht ausführbar. An Stelle der von MOHLER als Reagens verwendeten $NaHSO_3$-Lsg. von bestimmtem D. benutzte PAUL titrimetrisch bestimmte Lsgg. von SO_2, welche unter gleichen Bedingungen stets gleiche Färbungen gaben. Das Reagens bestand aus 0,5 g Diamantfuchsin und 0,5 g H_2SO_3 in 100 mm W. Nach 1—2 Stdn. ist das Reagens wasserhell. Zur Ausführung der Analyse ist jedes Kolorimeter geeignet, das die durch das Reagens hervorgerufene Färbung des zu untersuchenden A. und einer typischen Lsg. von reinem Acetaldehyd in reinem A. gestattet. Sehr gut geeignet ist das Kolorimeter von DUBOSCQ. Die Alkoholstärke betrug 30%, nur bei Ggw. von weniger als 15—20 mg Aldehyd im Liter ist Verd. auf 50% nötig. Die Reagensmenge betrug 10—20 oder 40 Tle. auf 100 Tle. A. Der zu untersuchende A. ist mit aldehydfreiem A. von 30% so weit zu verd., daſs er eine der typischen Lsg. annähernd gleiche Färbung zeigt. Zur Not läſst sich der Vergleich auch in zwei gleichweiten Probiergläsern annähernd durchführen. — Resultate sehr befriedigend. Acetal setzt sich nach PAUL durch H_2SO_3 in Acetaldehyd u. A. um und hindert die Rk. nicht. Furfurol stört es erst bei so hohem Gehalt, wie derselbe in praxi nicht auftritt. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **2**. 299—302. [3/8.* Bayreuth.] Würzburg.) HEFELMANN.

Patente.

G. Kaſsner, Münster i. W., *Darst. von Bleioxyd.* Zur Herstellung von Bleioxyd eignen sich nach vorliegender Erfindung besonders die Orthoplumbate der Erdalkalien (vgl. wegen deren Herstellung die Patentschrift Nr. 52459). Man erhitzt entweder Bleipulver mit einem Plumbat, z. B. Calciumplumbat oder setzt letzteres zu geschmolzenem Blei unter gehörigem Durchrühren zu. Die Rk. erfolgt nach der Gleichung:

$$Ca_2PbO_4 + Pb = 2PbO + 2CaO.$$

(Patentbl. **16**. 695. DRP. 82985. 5/12. 94.)

Hoffmann, Traub & Co., Basel, *Verfahren zur Darst. von Wismutoxyjodidgallat.* Das Verf. des Hauptpatentes wird dahin abgeändert, daſs man die Einw. der Galluss. auf das Wismutoxyjodid im Momente der Entstehung des letzteren mit oder ohne Anwendung von Wärme stattfinden läſst. Es entsteht so beim Eintragen einer essigsauren Lsg. von Wismutnitrat in eine Lsg. von Jodsalzen und Galluss. oder Gallaten direkt das Oxyjodidgallat. Der gleiche Effekt wird erzielt, wenn man auf Wismutsubgallat, welches in einer Jodsalzlsg. aufgeschwemmt ist, eine S. einwirken läſst, die das Freiwerden von Jodwasserstoffs. herbeizuführen vermag. An Stelle von Wismutsubgallat läſst sich auch eine entsprechende Mischung von Galluss., Gallaten u. Wismutlsg. oder für letztere auch in W. unl. Wismutsalze, z. B. das Subnitrat, in aufgeschwemmter Form verwenden. (Patentbl. **16**. 675. DRP. 82593. 26/1. Zus.-Pat. zu 80399. 21/6. 94; vgl. C. **95**. I. 1128.)

Deutsche Solvay-Werke, Bernburg, *Verf. zum Aufschlieſsen sauerstoffhaltiger Chrom-, Mangan- und Zinnerze.* Die aufzuschlieſsenden Chrom-, Mangan- u. Zinnerze werden, statt wie bisher mit Kalk, mit Eisenoxyd und Alkalicarbonat geröstet. Die unverwertbaren Rückstände sollen hierdurch auf das geringste Maſs zurückgeführt werden, indem die Aufschlieſsung vollständig erfolgt, u. Verluste durch Bildung unl. Calciumchromat ausgeschlossen sind. (Patentbl. **16**. 695. DRP. 82980. 10/10. 94.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser.* Ersetzt man im Verf. des Hauptpatentes die Salze der Nitrosamine primärer Basen durch diejenigen des β-Naphtylanitrosamins oder die aus der Tetrazoverbindung des o-Dianisidins dargestellten Salze des o-Dimethoxydiphenyldinitrosamins, so entstehen gleichfalls Farbstoffe, und zwar bei Kombination

mit β-Naphtol bei β-Naphtylnitrosamin ein schönes bläuliches Rot und beim o-Dimethoxydiphenyldinitrosamin ein Blau. (Patentbl. **16**. 710. DRP. 83010. 22/5. 94. Zus.-Pat. zu 81791. 17/12. 93.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rhein, *Erzeugung von gelben Färbungen auf Seide.* Man behandelt die Seide mit Diazoverb. oder Nitrosaminen primärer aromatischer Verb., speziell solcher, welche sich sehr leicht, wie die Nitro- und Halogenamine, mit Phenolen zu Azofarbstoffen kombinieren, z. B. p-Nitranilin, p-Dichloranilin, p-Dibromanilin, Trichloranilin, Nitrotoluidin, Sulfanils. oder den Nitronaminsalzen derselben oder des α- oder β-Naphtylamins, eventuell unter Zus. von essigsaurem Natron, bezw. Essigsäure oder Chlorammonium. Die Seide verhält sich hierbei vollständig wie ein Phenol der Benzolreihe, insofern als die Nüancen der Färbungen ohne Ausnahme Gelb als Grundton zeigen, gleichgültig, ob die der Diazoverb. oder dem Nitrosamin zu Grunde liegende Base der Benzol- oder Naphtalin-Reihe angehört, und ob sie substituiert ist oder nicht. Ferner ist auch das Verhalten der Färbungen gegen Ätzalkalien und gegen konz. Schwefels. dem Verhalten der Azofarbstoffe aus Phenol sehr ähnlich. Die Färbungen sind zum Teil sehr licht- u. waschecht. (Patentbl. **16**. 693. DRP. 82446. 22/7. 94.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Disazofarbstoffen aus α_1-Amido-α_2-naphtol-β_4-sulfosäure.* Es hat sich gezeigt, daſs die α_1-α_2-Amidonaphtol-β_4-sulfosäure auch zur Herstellung von gemischten Disazofarbstoffen sich vorzüglich als Komponente verwenden läſst, indem die Tetrazoverb. der p-Diamine sich zunächst mit einem Molekül genannter S. in alk. Lsg. vereinigen lassen und die so entstehenden Zwischenkörper der weiteren Kombination mit Aminen, Phenolen, Amidophenolen und deren Sulfo- und Carbonsäuren fähig sind. Desgleichen lassen sich derartige gemischte Disazofarbstoffe der p-Phenylendiaminreihe darstellen, indem man die Azofarbstoffe des Typus:

$$H_2N - C_6H_4 - N{=}N - X$$
(X = Amin oder Phenol)

diazotiert und auf die α_1-Amido-α_2-naphtol-β_4-sulfosäure in alk. Lsg. einwirken läſst. Auf diese Weise gelangt man zu einer groſsen Zahl in ihren Nüancen von Violett bis Grünblau variierender Farbstoffe, die sich durch vortreffliche Affinität zur Pflanzenfaser und vorzügliche Wasch- und Lichtechtheit auszeichnen und wie diejenigen des Hauptpatentes einer weiteren Diazotierung und Kombination auf der Faser mit Aminen und Phenolen fähig sind. (Patentbl. **16**. 679. DRP. 82572. 18/4. 93. Zus.-Pat. zu 75327. 17/1. 93.; vgl. C. **94**. II. 543.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung gelber bis brauner phosphinähnlicher Farbstoffe aus substituierten Auraminen.* Die Chlorhydrate der m-Amidophenyl-, bezw. m-Amidotolylauramine wandeln sich beim Erhitzen für sich sowohl, als auch bei Gegenwart von freiem oder salzsaurem m-Phenylendiamin, bezw. m-Toluylendiamin mit oder ohne Zuhilfenahme eines Kondensationsmittels, wie z. B. Chlorzink, bei Temperaturen von 170 bis 210° in phosphinähnliche Farbstoffe um. Die so dargestellten Farbstoffe sind braune bis braunschwarze Pulver mit schwachem Metallglanz; sie lösen sich in Wasser leicht mit braungelber Farbe und grüner Fluoreszenz und werden im Gegensatz zu den Auraminen, aus welchen sie hervorgegangen, beim Kochen ihrer angesäuerten Lsg. nicht zersetzt. Sie färben tannierte Baumwolle sowie Leder bräunlichgelb. Die Darst. der oben genannten Auramine kann nach einer der bekannten Methoden geschehen. Es sind braune, in Wasser mit orangegelber Farbe lösliche Pulver, welche tannierte Baumwolle lebhaft orangegelb färben. Sie zersetzen sich beim Erhitzen ihrer Lsg., namentlich wenn freie Salze zugegen ist, rasch in Keton und m-Diamin. (Patentbl. **16**. 716. DRP. 82989. 16/12. 94.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M. *Darstellung von Disazofarbstoffen unter Anwendung von γ-Amidonaphtolsulfosäure.* An Stelle der im Hauptpatent besonders aufgeführten Paradiamine kann auch das p-Diamidodiphenylamin verwendet werden. Die Tetrazoverb. dieser Base verbindet sich mit zwei Molekülen γ-Amidonaphtolsulfos. in alk. Lsg. zu einem blauschwarzen, in saurer oder neutraler Lsg. zu einem rot-

violetten Farbstoff. Mit einem Molekül γ-Amidonaphtolsulfos. bildet sie Zwischenkörper, die mit Aminen und Phenolen in der früher beschriebenen Weise kombiniert werden können. Das Herstellungsverf. ist dem früher beschriebenen analog. In ihren Eigenschaften gleichen die Farbstoffe aus Tetrazodiphenylamin durchaus den Farbstoffen aus Tetrazodiphenyl; ihre Nüance ist etwas bläulicher. (Patentbl. **16**. 696. DRP. 82694. 7/3. 93. VIII. Zus.-Pat. zu 55648. 13/10. 89; vgl. C. **91**. II. 288 u. VII. Zus.-Pat. zu 82072, vgl. C. **95**. II. 703.)

Dahl & Co., Barmen, *Verfahren zur Darstellung grüner Beizenfarbstoffe.* 1 Mol. β-Naphtochinon, bezw. dessen α_2-Sulfos. wird mit 1 Mol. einer o-Amidonaphtolsulfos. kondensiert und dieses Kondensationsprod. in alk. Lsg. der Oxydation unterworfen. Der Kondensationsprozeſs geht stets schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, die Oxydation muſs dagegen bei verschiedenen Kondensationsprod. bei erhöhter Temperatur vorgenommen werden. Am besten bewirkt man die Oxydation mit Hilfe eines zweiten Moleküls β-Naphtochinon oder dessen Sulfos. Beide Prozesse, Kondensation und Oxydation, können in einen Prozeſs zusammengezogen werden, indem man sofort 2 Mol. Chinon und 1 Mol. Amidonaphtolsulfos. und Soda zum Kochen erhitzt. Man kann aber den ersten Prozeſs auch in neutraler oder schwach saurer Lsg. vor sich gehen lassen. Die Farbstoffe bilden dunkle Pulver, die sich in W. mit blaugrüner bis gelbgrüner Farbe lösen und mit S. in Rot umschlagen. Die Farbstoffe der β-Naphtolreihe zeigen, auf Chrombeize gefärbt, eine gelbere Nüance als diejenigen der α-Naphtolreihe. Die übrigen Eigenschaften der aus den verschiedenen Amidonaphtolsulfos. erhältlichen Farbstoffe sind wenig verschieden voneinander. (Patentbl. **16**. 696. DRP. 82740. 19/2. 95.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung beizenfärbender Farbstoffe aus α_1-α_3-Dinitronaphtalin mittels konz. Schwefelsäure und Borsäure.* Erhitzt man α_1-α_3-Dinitronaphtalin mit konz. Schwefels. unter Zusatz von Bors. auf 200 bis 300°, so entsteht als Hauptprod. nicht Naphtazarin, wie dies bei Abwesenheit von Bors. der Fall ist, sondern eine Reihe von Farbstoffen, welche sich vom Naphtazarin am frappantesten durch die rote bis violette Farbe ihrer Lsg. in Natronlauge unterscheiden, während sich Naphtazarin bekanntlich rein blau löst. In konz. Schwefelsäure lösen sich die neuen Farbstoffe mit roter Farbe. Auf chromierter Wolle geben sie violette bis tiefschwarze Töne. (Patentbl. **16**. 679. DRP. 82574. 28/1. 94.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung neuer blauer bis grünblauer Azofarbstoffe.* In der Patentschrift Nr. 57912 ist ein Verf. zur Herstellung von Trisazofarbstoffen beschrieben, welches darin besteht, daſs man die aus 1 Mol. einer Tetrazoverb. und 1 Mol. α-Naphtylamin gebildeten sogen. Zwischenprod. weiter diazotiert und mit der Dioxynaphtalinmonosulfos. S (2 Mol.) kuppelt. Verwendet man an Stelle der letztgenannten S. die α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-β_3-disulfos., so gelangt man ebenfalls zu wertvollen Farbstoffen, die durch ihre grünen Nüancen charakteristisch sind. Die mittels dieser Prod. erzielten Färbungen sind licht und walkecht. (Patentbl. **16**. 696. DRP. 82597. 17/12. 91.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Monoazofarbstoffen mittels p-Amidobenzylamin.* In der Patentschrift Nr. 70678 sind basische Azofarbstoffe aus der Diazoverb. des Dialkylamidobenzylamins beschrieben. Es hat sich nun gezeigt, daſs auch das nicht alkylierte p-Amidobenzylamin sich glatt diazotieren läſst. Die aus dieser Diazoverb. mit Phenolen und Aminen erhaltenen Azofarbstoffe bilden in W. ll. Salze, welche sich auf tannierter Pflanzenfaser in wasch-, licht- und seifenechten Tönen befestigen lassen. (Patentbl. **16**. 696. DRP. 82626. 26/11. 93.)

Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung grüner basischer Farbstoffe der Triphenylmethanreihe.* Das Verfahren besteht darin, daſs man tetraalkylierte Diamidobenzhydrole mit primären Diaminen der Benzolreihe kondensiert, bei denen eine zu einer Amidogruppe gehörige Parastellung nicht substituiert ist, oder mit Säurederivaten derselben, bei denen eine Amidogruppe mit einem Säurerest beladen ist, hierauf die entstandenen Leukobasen mit Säureanhydriden oder Säurechloriden behandelt und die so erhaltenen Leukokörper, bei welchen beide Amidogruppen mit Säureresten beladen sind, der Oxydation unterwirft. Man

erhält grüne basische Farbstoffe, welche sich vor allen Farbstoffen durch grofses Egalisierungsvermögen und bemerkenswerte Lichtechtheit auszeichnen. (Patentbl. **16**. 696. DRP. 82634. 5/4. 94.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von blauen beizenfärbenden Thiaxinfarbstoffen.* Behandelt man α_1-β_1-Naphtochinon -α_2-sulfos. in wss. Lsg. bei Ggw. der äquivalenten Menge oder besser eines Überschusses von Natriumthiosulfat unter Zusatz von Essigs. mit der äquivalenten Menge von Nitrosoverbindungen sekundärer oder tertiärer aromatischer Amine, so tritt unter Abspaltung der Sulfogruppe Farbstoffbildung ein, indem offenbar der Stickstoff der Nitrosogruppe an Stelle der Sulfogruppe in den Naphtalinkern eingreift u. Schliefsung eines Thiazinringes stattfindet. Die Farbstoffe aus Nitrosodimethylanilin u. anderen, keine Sulfogruppe enthaltenden Nitrosoverbindungen sind in Wasser fast unl. und werden deshalb zweckmäfsig nachträglich sulfuriert. Die Farbstoffe indes, welche aus Nitrosoalkylbenzylanilinsulfos. u. ähnlichen, eine Sulfogruppe enthaltenden Nitrosoverbindungen hergestellt sind, besitzen hinreichende Löslichkeit u. sind deshalb direkt technisch verwendbar. Die Farbstoffe färben mit Fluorchrom vorgebeizte Wolle in rein blauen, lebhaften Tönen an. Die Färbungen zeichnen sich durch aufsergewöhnliche Echtheit gegen Walke und Licht aus, stehen in keiner Weise den mit den bekannten Alizarinfarbstoffen erzielten Ausfärbungen nach u. übertreffen die letzteren an Reinheit u. Lebhaftigkeit des Tones sogar wesentlich. Auch für die Zwecke der Baumwoll- u. Wolldruckerei ist der Farbstoff mit Vorteil zu verwenden. (Patentbl. **16**. DRP. 83046. 22/11. 92.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von beizenfärbenden Farbstoffen aus Nitro- und Amidoanthrachinonderivaten.* Dem in der Patentschrift Nr. 79768 und deren Zusätzen beschriebenen Verf. läfst sich eine sehr grofse Anzahl anderer nitrierter oder amidierter Abkömmlinge des Anthrachinons (Nitroamido-, Nitrooxy-, Amido- oder Amidooxyanthrachinone) mit gleichem Erfolg unterwerfen. Man erhitzt die betreffenden Verbb. mit konz. oder rauchender Schwefels. u. Bors. bis zum Eintritt der Farbstoffbildung, wo dann die Rk. in verhältnismäfsig kurzer Zeit beendet wird. Bei Anwendung der Amidoverbb. ist die Reaktionstemperatur eine höhere (250—300°), als bei den Nitroverbb. Bei Anwendung von konz. Schwefels. (60—66° B.) werden im allgemeinen Farbstoffe von röteren Nüancen erhalten, als bei Anwendung von stärkerer S. (Schwefelsäuremonohydrat oder schwach rauchende S.). In letzterem Falle liegt die Reaktionstemperatur meist etwas niedriger. (Patentbl. **16**. 716. DRP. 83055. 28/12. 93. — III. Zus.-Pat. zu 79768. 20/7. 93.; vgl. C. **95**. I. 1015 und II. Zus.-Pat. zu 81245 vgl. C. **95**. II. 584.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Herstellung bordeauxbrauner Farbstoffe auf der Faser aus der Diazoverbindung des Nitrotolidins und β-Naphtol.* Der Zusatz von Kupfersalzen zur Lsg. diazotierter Basen beim Färben u. Drucken auf mit β-Naphtol getränkten Geweben eignet sich auch für das Nitrotolidin, welches hierbei lichtechte schöne bordeauxbraune Nüancen liefert, welche bisher nur mittels Alizarin u. einer Thonerdeeisenbeize erhalten wurden. (Patentbl. **16**. 694. DRP. 82456. 1/9. 94. — Zus.-Pat. zu 80409. 4/11. 93; vgl. C. **95**. II. 206.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Herstellung von Wolle schwarz oder rotbraun färbenden Axofarbstoffen.* In weiterer Ausarbeitung des Patentes Nr. 71198 wurde gefunden, dafs man ebenfalls schwarz bis rotbraun färbende Wollfarbstoffe erhält, wenn man an Stelle der im Patent Nr. 71198 genannten Amidosulfoss. die unten bezeichneten Amidosulfss. kombiniert, weiter diazotiert und mit Chromotrops. kuppelt. Die betreffenden Amidos. sind folgende: Naphtions., Naphtalidinsulfos., α-Naphtylaminmonosulfos. des Pat. Nr. 56563, α-Naphtylamindisulfos. des Pat. Nr. 56563, Brönner'sche Säure, β-Naphtylamin-δ-sulfos. (sog. F-Säure), α_1-Naphtylamin-β_1-α_2-β_4-trisulfos., Amidonaphtolmonosulfos. R des Pat. Nr. 53076, Amidonaphtolmonosulfos. G des Pat. Nr. 53076, Amidonaphtoldisulfos. des Pat. Nr. 53023, Amidonaphtoldisulfos. des Pat. Nr. 69722. (Patentbl. **16**. 696. DRP. 82674. 2/5. 93. — Zus.-Pat. zu 71198. 12/6. 90.; vgl. C. **94**. I. 364.)

Schluſs der Redaktion: den 5. Nov. 1895.

Chemisches Central-Blatt.

1895 Band II. Nr. 24. 11. Dezember.

Anorganische Chemie.

Francis C. Phillips. *Über die Möglichkeit des Vorkommens von Wasserstoff und Methan in der Atmosphäre.* Mag man die Entstehung des Petroleums zurückführen auf die Verwesung von Pflanzen oder von Tieren oder auf die Zers. von Metallcarbiden durch Wasser, immer müfsten daneben grofse Mengen Wasserstoff und Methan auftreten. Diese Gase würden leicht durch die überliegenden Schichten diffundieren und müfsten, da sie chemisch sehr inaktiv sind, unverändert in die Atmosphäre gelangen. Dafs eine Diffusion auch durch feste Gesteine erfolgt, geht daraus hervor, dafs in den Distrikten Pensylvanien, in welchen Quellen natürlichen Gases ausströmen, überall aus festem Gestein, Kies oder Sand kleine Mengen Grubengas empordringen. Man kann dies deutlich an Wasserläufen beobachten, deren Untergrund völlig frei von Vegetation ist. Ein in einem Nebenfluſs des Ohio gesammeltes Gas enthielt 93,06% Methan, 6,70% Stickstoff, 0,24% CO_2. Wenn Methan oder Wasserstoff in die Atmosphäre strömt, so könnten die Gase, wenn gröfsere Mengen auf einmal auftreten, ohne merkliche Diffusion in höhere Schichten gelangen und sich erst dann mit der Luft vermischen. Durch das vom Vf. als Reagens auf Wasserstoff angegebene wasserfreie Palladiumchlorid lassen sich kleinste Mengen freien Wasserstoffs in einem Gase nachweisen, indem dabei Chlorwasserstoff gebildet wird, der von Silberlsg. absorbiert werden kann. Es gelang aber nicht, selbst in einer Höhe von 7000 Fufs, Wasserstoff in der Atmosphäre nachzuweisen. Es erscheint wünschenswert, derartige Unterss. noch in gröfseren Höhen vorzunehmen. (J. Amer. Chem. Soc. 801—9. Oktober. Alleghany Pa.) BODLÄNDER.

Albert B. Prescott. *Die Perjodide.* Der Vf. giebt eine Übersicht über die älteren Untersuchungen von Perjodiden, über die Klassifikation und über die theoretischen Ansichten von GEUTHER und JÖRGENSEN über die Struktur der Perjodide. Eigene Beobachtungen über die Perjodide oder theoretische Erwägungen werden nicht mitgeteilt. (J. Amer. Chem. Soc. **17**. 775—81. Ann Arbor, Michigan.) BODL.

Henri Moissan, *Einwirkung von Fluor auf Argon.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 973—75. — C. **95**. II. 9.) ARENDT.

Henry Wilde, *Über Helium und seine Stellung in der natürlichen Klassifikation der elementaren Stoffe.* Der Vf. hat früher gezeigt, dafs die deutliche rote Linie im Bogen- und Funkenspektrum des Thalliums durch die C-Linie des Wasserstoffs so sehr verdeckt wird, dafs dieselbe in den Tafeln von THALÉN und KAYSER und RUNGE gar nicht aufgenommen worden ist. Es erschien möglich, dafs Beimengung von fremden Gasen, wechselnde Temperatur und wechselnder Druck auch das Spektrum des Heliums so beeinflussen, dafs die Abweichungen in den Angaben über die Entfernung der D_3-Linien im Heliumspektrum hierdurch erklärt werden. Der Vf. stellte Helium durch Erhitzung eines uranreichen zirkonführenden Sandes dar, der an der brasilianischen Küste in grofsen Mengen vorkommt. Die Erhitzung des Sandes wurde in einem eisernen Cylinder vorgenommen, der mit einer Luftpumpe in Verbindung stand. Der Einfluſs der Verdünnung des Gases auf dessen Spektrum wurde

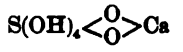
in einem mit der Luftpumpe verbundenen Glasrohr beobachtet. Es ergab sich, daſs die Entfernung zwischen den Linien D_3 des Heliums zunimmt, wenn Druck und Temperatur steigen; bei 15—26 Zoll Druck sind die Heliumlinien fast ebenso weit voneinander entfernt als die Natriumlinien. Die Übereinstimmung in den Entfernungen der beiden Linien D_3 voneinander ist also kein genügender Beweis für die Identität des irdischen Heliums mit dem Element in der Chromosphäre. — Läſst man einen starken Induktionsstrom einige Minuten durch ein frisch gefülltes Vakuumrohr mit Helium gehen, so verschwindet die rote Linie 7066 aus dem Spektrum, ohne bei nachfolgenden Änderungen in der Intensität der Entladung wieder aufzutreten. Der Vf. knüpft hieran Spekulationen über die Stellung der beiden wahrscheinlich im Helium enthaltenen Elemente zu den übrigen Elementen. (Philos. Mag. [5] **40**. 466—71. November.) BODLÄNDER.

J. W. Retgers, *Einfache Darstellung von Phosphorwasserstoff.* Während gelber P bei F-Temperatur sich mit H nicht vereinigt, erhält man durch Erhitzen von rotem P im H-Strome reichliche Mengen PH_3 mit dem charakteristischem Geruch u. der vom beigemengten P_2H_4 herrührenden Selbstentzündlichkeit. Dabei entsteht auch festes P_4H_2 als gelber Anflug im Rohre. (Naturw. Rundschau **1895**. 384; Pharm. Centr.-H. **36**. 633. 31/10.) v. SODEN.

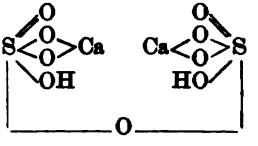
Henri Moissan, *Reduktion der Kieselsäure durch Kohle.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 972—73. — C. **95**. II. 283.) ARENDT.

A. L. Potilizin, *Über die Konstitution des Gipses und seiner Hydrate.* Gips $CaSO_4 + 2H_2O$ (Formel I.) verliert bei 95—100° $^3/_4$ seines Krystallwassers u. bildet sogenanntes Halbhydrat, $(CaSO_4)_2 + H_2O$ (Formel II.), welches, mit W. angerührt,

I.

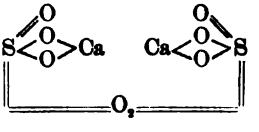


II.

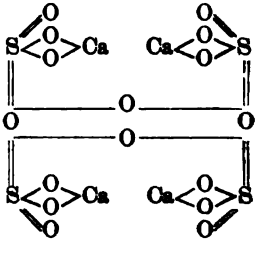


leicht erhärtet. Das letzte Viertel des Krystallwassers entweicht erst bei höherer Temperatur; über 200° erhitzter Gips erhärtet nicht mehr (totgebrannt). Vf. nimmt zwei Modifikationen des wasserfreien Gipses an. Bei 130—170° bildet sich die α-Modifikation (Formel III.), welche leicht 1 Mol. H_2O aus der Luft aufnimmt und erhärtet; der höher erhitzte wasserfreie, nicht mehr erhärtende Gips ist die β-Modi-

III.



IV.



fikation (Formel IV.), welcher Übergang durch Polymerisierung der einen Modifikation in die andere vor sich geht und eine Erhöhung des spez. Gewichtes von 2,5 auf 2,96 hervorruft. Guter erstarrender Gips besteht aus dem Halbhydrat und der α-Modifikation. (Pharm. Z. f. Rufsland **34**. 646—48. 8/10.) v. SODEN.

J. Gadamer, *Über das Verhalten des Kaliumchromates gegen Aluminiumsulfat.* Der Verfasser versuchte, durch Vermischen von Lösungen von Aluminiumsulfat mit durch Kaliumchromat einen Alaun herzustellen, in welchem das Kaliumsulfat durch Kaliumchromat ersetzt wird. Es scheiden sich aus der gemischten Lsg. nur Krystalle von gewöhnlichem Alaun aus, und beim Eindampfen der Mutterlauge erhält man Kaliumdichromat, Chromsäure und basisches Aluminiumsulfat der Formel $Al_2(SO_4)_3Al_2(OH)_6.9H_2O$. (Z. Österr. Apoth.-V. **49**. 679—80. 10/10. Marburg.) BODL.

Louis Henry, *Berylliumcarbid.* Zu der Arbeit von LEBEAU (Seite 959) macht Verfasser die Bemerkung, daſs aus den Analysen des Berylliumcarbids nicht die von LEBEAU gezogenen Folgerungen für die Zus. des Carbids und das Atomgewicht des Be zu ziehen seien. Es ist kein Grund vorhanden, von dem bisher für Be angenommenen Atomgewicht 9,03 abzugehen. Es berechnet sich alsdann für das Carbid die Formel CBe_2, mit welcher Formel die Analysen von LEBEAU genügend übereinstimmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 600—1. [28/10.*].) HESSE.

Isaac Braithwaite, *Notiz über die Reduktion der Oxyde des Eisen durch Kohlenoxyd.* Kohlenoxyd wurde mehrmals über gefälltes Eisenoxyd geleitet, welches in einem Porzellanrohr auf schwache Rotglut erhitzt wurde. Dieser Prozeſs wurde so lange fortgesetzt, bis das Oxyd zu Eisen reduziert war. Die Zusammensetzung des Gasgemisches wurde von Zeit zu Zeit festgestellt. Die Versuche zeigen untereinander nicht genügende Übereinstimmung, und es werden deshalb die Zahlen nicht mitgeteilt. Im allgemeinen ergab sich, daſs, solange Eisenoxyd zugegen ist, das Kohlenoxyd nahezu vollständig zu Kohlens. oxydiert wird. Solange noch Fe_3O_4 im Überschuſs vorhanden ist, enthält das Gasgemisch $^2/_3$ CO und $^1/_3$ CO_2. Ist alles Fe_3O_4 verbraucht und nur noch FeO zugegen, so besteht das Gemisch der Gase aus einem Teil CO_2 und zwei Teilen CO. Wenn alles Eisen reduciert ist, bildet sich bei der allmählichen Abkühlung CO_2 unter Ausscheidung von Kohle, wahrscheinlich infolge der Zers. von Eisencarbonyl. Beim Leiten von Kohlendioxyd über Eisen erfolgt eine Umkehr der Rkk., indem $^2/_3$ des Gases reduziert werden, solange noch metallisches Eisen zugegen ist, $^1/_3$, solange FeO vorhanden ist, und gar nichts, wenn nur Fe_3O_4 sich in der Röhre befindet. (Chem. News. **72**. 211. 1/11). BODLÄNDER.

Claude A. O. Rosell, *Die Ferrate.* Um Natriumferrat auf trockenem Wege darzustellen, wurde vergeblich das Schmelzen von Eisenoxyd mit Ätznatron, Carbonat, Nitrat oder Chlorat versucht. Dagegen gelang, es Natriumferrat durch Schmelzen von Eisenoxyd mit Natriumsuperoxyd und vorsichtiges Eintragen der Schmelze in Eis darzustellen. Beim Eintragen in W. erfolgt so starke Erhitzung, daſs das Ferrat sofort zerstört wird. Um Eisenoxyd darzustellen, wurde versucht, die alk. Lsg. des Eisenferrats in eine alk. Lsg. von Eisenoxyd, die, um das Oxyd in Lsg. zu erhalten, mit Glycerin oder Weins. versetzt war, einzutragen. Es wurde aber immer die organische Substanz durch das Ferrat zerstört, so daſs nur Eisenhydroxyd ausfiel. Das beständigste Ferrat ist das Bariumferrat, $BaFeO_4 + H_2O$, dasselbe wird im frischen Zustand durch andere SS., selbst durch CO_2, vollständig unter Entw. von Sauerstoff vers. Die bei 100° getrocknete Verb. wird auch leicht angegriffen, widersteht aber lange der vollständigen Zers. selbst durch Schwefels. Es folgt daraus die groſse Unlöslichkeit des Salzes, die auch daraus hervorgeht, daſs bei Digestion von Bariumchromat mit einer Lsg. von Natriumferrat, Bariumferrat fällt, und daſs das letztere sich mit Lsgg. von Neutralsalzen, wie Alkalicarbonat oder Alkalisulfat, nicht umsetzt. Das Calciumferrat ist in W. l. Thioferrate scheinen nicht zu existieren. Die grüne Färbung, die zuweilen auftritt, wenn man H_2S durch die Lösung eines Ferrates leitet, rührt nicht, wie FRÉMY annahm, von der Bildung eines Thioferrats her, sondern von der Zers. des neben dem Ferrat zuweilen in der Lsg. vorhandenen Permanganats. Die bequemste Darst. der Alkaliferrate erfolgt auf

nassem Wege durch Leiten von Chlor durch eine Suspension von Eisenhydroxyd in konz. Natronlauge. (J. Amer. Chem. Soc. **17**. 760—69. Okt. Washington.) BODL.

James S. de Benneville, *Zwei bestimmte Carbide von Eisen und Chrom (Molybdän und Wolfram.)* Es wurde Gufseisen in Gemenge von Wolfram und Chrom, Molybdän und Chrom und Molybdän und Wolfram eingetragen, und diese Gemenge wurden eine Stunde lang auf Weifsglut erhitzt. Nur aus den Chrom als vorherrschendes Element enthaltenden Legierungen wurden Krystalle isoliert, die sich durch ihre Unlöslichkeit in Salzs. oder Flufss. auszeichnen und auch durch Salpetersäure nur sehr wenig angegriffen werden. Die aus der einen Legierung erhaltenen Krystalle enthielten 46,39 bis 46,50% Eisen, 46,06 bis 46,23% Chrom, 1,94 bis 2,01% Molybdän und 5,59 bis 5,53% Kohlenstoff. Er ergiebt sich hieraus die Formel $Fe_7(CrMo)_3C_4$. Der Vf. nennt die Substanz Wahlit. Eine andere Legierung mit mehr Eisen gab Krystalle, die denen des Wahlits sehr ähnlich sind und wie diese hexagonal zu sein scheinen. Die Zus. dieser Krystalle, denen der Vf. den Namen Garrisonit giebt, führt zu der Formel $Fe_7(CrW)_3C_4$. (J. Amer. Chem. Soc. **17**. 791—801. Oktober.) BODLÄNDER.

V. Thomas, *Einwirkung von Stickoxyd auf Eisenchlorür.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 947—53. — C. **95**. II. 524.) ARENDT.

Henri Moissan, *Eisenborid.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 956—59. — C. **95**. I. 470.) ARENDT.

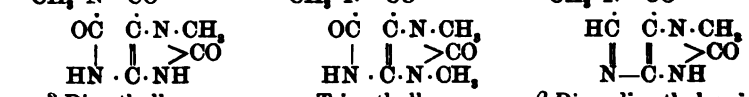
Henri Moissan und **G. Charpy**, *Borstahl.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 953 bis 956. — C. **95**. I. 564.) ARENDT.

Henry Moissan, *Darstellung und Eigenschaften des geschmolzenen Molybdäns.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 966—72. — C. **95**. II. 211.) ARENDT.

Henry Moissan, *Darstellung und Eigenschaften des Titans.* (Bull. Soc. Chim. Paris. [3.] **13**. 959—65. — C. **95**. I. 595.) ARENDT.

Organische Chemie.

E. Fischer, *Verwandlung des Theobromins in methylierte Harnsäuren.* Die Verknüpfung der Xanthingruppe mit der Harns. hatte Vf. zunächst erreicht durch Überführung der γ-Dimethylharns. mittels PCl_5 in Chlortheophyllin u. Darst. von Caffeïn aus dieser Verb. Nunmehr ist ihm auch geglückt, den umgekehrten Übergang von den Halogenxanthinen zu den Harnss. auszuführen, und zwar vorläufig mit Bromtheobromin, welches beim Erhitzen mit verd. KOH-Lsg. die bisher unbekannte *δ-Dimethylharnsäure* liefert. Auch Chlorcaffeïn verliert bei Behandlung mit wss. Alkalien leicht Cl, giebt indes neben anderen ll. Verbb. das noch der Xanthingruppe zugehörige Hydroxycaffeïn. Bromxanthin, weit beständiger gegen Alkali, wird von überschüssiger KOH-Lsg. selbst bei 120° nur langsam verändert, dabei scheinbar nicht in Harns. übergehend; ein neuer Beweis, dafs bei den Xanthinen die Anzahl der Methyle den Verlauf mancher Rkk. stark beeinflufst. Aus der Darst. aus Br-Theo-



δ-Dimethylharns. α-Trimethylharns. β-Dioxydimethylpurin

bromin folgt für die neue *δ-Dimethylharnsäure* die Formel I. und für die aus dieser S. durch Methylieren erhaltene, schon früher beschriebene (*α-*)*Trimethylharnsäure* die

Formel II., da in letzterer erwiesenermaßen $2CH_3$ in dem fünfgliedrigen Ring befindlich. δ-Dimethylharnsäure gab unter der Einw. von PCl_5 nicht das erwartete Chlortheobromin, sondern Cl-Derivate des Purins, u. zwar bei 130—140° nach der Gleichung:

$$C_5H_4(CH_3)_2H_2O_3 + PCl_5 = C_5N_4(CH_3)_2HO_2Cl + POCl_3 + HCl$$

ein neues *Chlordioxydimethylpurin*, durch HJ in das entsprechende *β-Dioxydimethylpurin*, von der wahrscheinlichen Struktur III. verwandelt — bei 170° und Anwendung von $>3PCl_5$ nach der Gleichung:

$$C_5H_4(CH_3)_2H_2O_2 + 3PCl_5 = 2HCl + 3POCl_3 + CH_3Cl + C_5H_4(CH_3)Cl_2$$

eine neue mit Trichlormethylpurin isomere als *β-Trichlormethylpurin* bezeichnete Verb. Dieselbe wird vorteilhafter aus Theobromin und PCl_5 gewonnen und bildet sich in kleiner Menge auch aus Caffeïn und PCl_5. Die gleiche Abspaltung von CH_3 aus dem Alloxankern durch PCl_5 tritt auch bei Trimethylharns. ein, wobei Dichloroxydimethylpurin entsteht. β-Trichlormethylpurin wird schon beim Kochen mit verd. Minerals. nach folgender Gleichung gespalten:

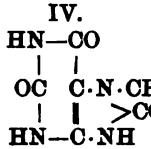
$$C_5H_4(CH_3)Cl_3 + H_2O = HCl + C_5N_4(CH_3)Cl_2HO$$

β-Dichloroxymethylpurin. Dies wird durch Methylieren zu Dichloroxydimethylpurin, durch Behandeln mit HJ zu β-Oxymethylpurin u. durch längeres Erhitzen mit HCl auf 130° in die neue γ-Monomethylharns. verwandelt:

$$C_5N_4(CH_3)Cl_2HO + 2H_2O = 2HCl + C_5N_4(CH_3)H_2O_3.$$

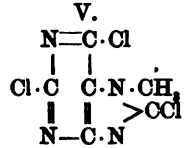
Auf Grund der Oxydation dieser γ-S. zu Alloxan und Monomethylharnstoff und Zerlegung durch HCl unter Bildung von Sarkosin kommt ihr die Strukturformel IV.

IV.



ϱ-Monomethylharnsäure

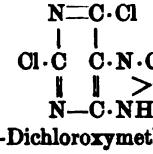
V.



β-Trichlormethylpurin

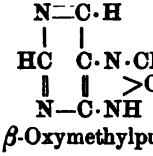
zu, und hieraus folgen dann für β-Trichlor-, β-Dichloroxy- und β-Oxymethylpurin die Formeln V., VI. und VII.

VI.



β-Dichloroxymethylpurin

VII.



β-Oxymethylpurin

δ-Dimethylharns., $C_7H_8N_4O_3$, aus h. W. krystallisiert kleine, farblose, vierseitige Plättchen, bei hoher Temperatur unter Entwickelung stechend riechender Dämpfe u. Bildung eines geringen farblosen Sublimats zers., swl. in k. W., l. in 250—300 Teilen h. W., 2000 Teile h. A. genügen noch nicht zur Lsg.; ll. in Ammoniak, bei längerem Kochen dieser Lsg. scheidet sich die S. wieder aus. Na-Salz mkr. derbe Prismen, K-Salz feine Nadeln, beide ll. in k. W., werden aus der wss. Lsg. durch Zusatz von Alkali gefällt. Ag-Salz farbloser, amorpher Nd., l. in viel h., verd. Ammoniak, durch Wegkochen des NH_3 als schwachgraues, körniges Pulver abgeschieden. Mit verd. HNO_3 auf dem Wasserbad verdampft, giebt die δ-S. starke Murexidrk. Zur Darst. werden 50 g Br-Theobromin mit 580 ccm N.-KOH-Lösung (3 Moleküle) 8 Stunden

unter möglichster Beschränkung des Luftzutrittes im Wasserbad erhitzt und aus der h. Fl. durch HCl die δ-S. als krystallines Pulver gefällt. Eine beigemengte Br-haltige Verb. liefs sich nur durch Reduktion mit HJ entfernen. Hierzu wurde die δ-S. in 4 Teilen HJ (D. 1,96) durch Erwärmen gel., unter Umschütteln mit Jodphosphonium versetzt, bis die erst braune Fl. schwach gelb geworden, durch Zugabe eines der Fl. gleichen Volum W. die S. wieder ausgefällt, mit W., A., Ä. gewaschen, zur völligen Entfernung von Basen der Xanthinreihe mit der doppelten Menge 20%ig. HCl ausgekocht und mehrmals mit W. gewaschen. Ausbeute 50% der Theorie.

Verwandlung der δ-Dimethylharns. in Trimethylharns. wird am besten mit dem Pb-Salz ausgeführt. 10 g δ-S. in 204 ccm $^1/_2$N.-KOH-Lsg. gel., werden in Siedhitze mit einer Lsg. von 17,5 g PbN_2O_6 gefällt, der Nd. nach dem Erkalten abfiltriert, mit W., A., Ä. gewaschen, bei 130° scharf getrocknet, mit gleicher Menge CH_3J und doppelter Menge trockenem Ä. 15 Stdn. im Ölbad auf 165—170° erhitzt, von CH_3J und Ä. durch Verdunsten befreit u. mit 60-facher Gewichtsmenge W. $^1/_2$ Stunde gekocht. Das Filtrat wird durch H_2S entbleit, mit NH_3 übersättigt auf ein kleines Volum verdampft, wobei sich Trimethylharns. als farbloses, krystallines Pulver abscheidet. Ausbeute 60% der angewandten Dimethyls. In der Mutterlauge ist neben NH_4J ein in warmem W. ll., in derben Krystallen beim Abkühlen sich ausscheidendes Prod. enthalten. Diese Trimethyls. stimmte in allen Eigenschaften mit der früher beschriebenen α-S. überein. Das in feinen Nadeln krystallisierende Ag-Salz wird durch Lösen von 1 Teil der S. in 50 Tln. W. mit etwas NH_3 u. Zusatz von 1 Teil $AgNO_3$ in der Wärme als weifser Nd. abgeschieden, der sehr bald sich in Nadeln verwandelt; es hält sich unverändert am Licht, wenn es sofort abfiltriert, durch Waschen mit A. und Ä. getrocknet wird, auf 105° erhitzt, verliert es anscheinend $2H_2O$, mit CH_3J und Ä. erhitzt, liefert es reichlich die Tetramethyls. F. 345°, wie früher angegeben, ist für die α-Trimethyls. als Beginn des Schmelzens richtig, da gleichzeitig eine Zers. eintritt, so ist in Wirklichkeit kein konstanter F. vorhanden. Bei raschem Erhitzen erweicht sie gegen 350° und schmilzt vollständig zwischen 370—380° unter Gasentwickelung zu dunkelbrauner Fl. Trotz der Zers. läfst sie sich bei schnellem Erhitzen kleiner Quantitäten über freiem Feuer gröfstenteils destillieren.

Verhalten des Chlorcaffeïns und Bromxanthins gegen Alkali. Mit alkoh. KOH geben Chlor- sowie Bromcaffeïn beim Erwärmen ziemlich glatt Äthoxycaffeïn; dagegen verläuft mit wss. KOH die Rk. viel komplizierter. Es entstehen hauptsächlich ll., nicht mehr der Caffeïnreihe zugehörige Verbb. Hydroxycaffein bildet sich bei Anwendung verd. Alkalien und wurde in 2 Verss. zu 14 und 18% des angewandten Chlorcaffeins gewonnen; mit konz. Alkali konnte diese Verb. nicht erhalten werden. Die Widerstandsfähigkeit des Bromxanthins gegen Alkali ist bereits oben erwähnt worden.

Chlordioxydimethylpurin, $C_7H_7N_4O_2Cl$, kleine, farblose, meist sternförmig verwachsene Nadeln, zers. sich, im Kapillarrohr erhitzt, gegen 280° (korr. 290°) unter Braunfärbung und lebhafter Gasentwicklung. Zur Darst. werden $1^1/_2$ Teile feingepulverte δ-Dimethylharns. mit 2 Teilen PCl_5 und 4 Teilen $POCl_3$ im geschlossenen Rohr im Ölbad $1^1/_2$ Stunden auf 140—145° erhitzt, nach dem Erkalten die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt, mit Ä. gewaschen u. aus 15 Teilen h. W. umkrystallisiert. Ausbeute etwa 60% der δ-Dimethyls. — *β-Dioxydimethylpurin*, $C_7H_8N_4O_2$, farblose, lange Nadeln, F. bei raschem Erhitzen zwischen 360 und 370° unter völliger Zers., bei raschem Abkühlen des h. wss. oder alkoh. Lsg. scheidet sich die Verb. gallertartig ab; ll. in Alkalien und verd. Mineralss.; die wss. Lsg. giebt mit ammoniakal. Ag-Lsg. ein amorphes, in überschüssigem Ammoniak l., beim Wegkochen des NH_3 wieder ausfallendes Ag-Salz. $C_7H_8N_4O_2.HAuCl_4$, aus der nicht zu

verd. salzsauren Lsg. der Base durch $AuCl_3$ in feinen gelben Nadeln ausgeschieden, welche in h. W. gel. beim Erhalten als rechteckige feine Blättchen ausfallen. Das Chlorplatinat, in W. wl., bildet feine gelbe Nadeln. Eine angesäuerte BiJ_3-KJ-Lsg. giebt mit der salzsauren Lsg. der Base einen roten Nd. Zur Darst. wird Chlordioxydimethylpurin mit der sechsfachen Menge HJ (D. 1.96) mit Zusatz von gepulvertem Jodphosphonium unter starkem Umschütteln auf dem Wasserbad erwärmt; ist das zunächst entstehende rotbraune Prod. wieder gel. und das freigewordene J reduziert, so wird HJ verdampft, der Rückstand in wenig. W. gel., die Fl. mit Ammoniak übersättigt (färbt sich blau), die in feinen Nadeln beim Erkalten abgeschiedene Base mit k. W. gewaschen und aus 30 Teilen h. W. nach Aufkochen mit wenig Tierkohle unter langsamem Abkühlen umkrystallisiert. Ausbeute 50% der Cl-Verb. Zum Unterschied von Xanthinbasen giebt dieser Körper gleich der α-Verb. mit Cl-Wasser kein Alloxanderivat und zeigt keine Murexidreaktion.

β-Trichlormethylpurin, $C_6N_4H_3Cl_3$, feine, farblose Nadeln, F. 155—157° (korr. 159—161°), in kleiner Menge rasch weiter erhitzt, destilliert es gröfsenteils unzers., ll. in h. A., h. Bzl., Aceton, h. Chlf., l. in Ä., swl. in h. W.; unl. in Ammoniak u. k. Alkali von h. verd. Alkali wird es rasch unter Verwandlung in eine S. gel.; längeres Kochen mit konz. HCl verändert die Verb., rauchende HJ löst u. reduziert die Verb. beim Erwärmen. Der Körper entsteht als Endprod. der Einwirkung von PCl_5 auf δ-Dimethylharns, Theobranin u. Caffeïn. δ-Dimethylharns. wird in Chlordioxydimethylpurin übergeführt und dieses mit 4 Tln. $POCl_3$ und $2^1/_2$ PCl_5 3 Stunden im Rohr auf 170° erhitzt; das beim Erkalten in grofsen farblosen Krystallen ausfallende Trichlormethylpurin wird mit Ä. u. verd. k. Ammoniak gewaschen und aus h. A. umkrystallisiert. Ausbeute 60% der δ-Dimethyls. Direkte Darst. aus der δ-Dimethyls. durch Erhitzen mit überschüssigem PCl_5 und $POCl_3$ ergiebt schlechte Ausbeute.

Darst. aus Theobromin. 1 Teil käufliches Theobromin wird mit 5 Teilen PCl_5 und $7^1/_2$ Teilen $POCl_3$ im verschlossenen Gefäfs unter öfteren Umschütteln 3 Stunden auf 150—153° erhitzt. Das Gefäfs ist vorsichtig zu öffnen, da viel HCl entweicht. Nach völligem Erkalten wird das Prod. wie oben gereinigt, es bleibt schwach gelb gefärbt. Ausbeute 60% des Theobromins, dies Verf. ist also bequemer und ergiebiger.

Entstehung aus Caffeïn, welche Ablösung von 2 CH_3 bedingt, findet bei höherer Temperatur, als zu den vorhergehenden Rk. erforderlich, statt. 1 Teil trockenes Caffeïn mit 5 Teilen PCl_5 und 8 Teilen $POCl_3$ 3 Stunden auf 175—180° erhitzt, lieferte nur 16% Ausbeute des Caffeïns, dies Verf. ist trotz billigeren Rohmaterials somit nicht günstig. Das Hauptprod. der Rk. bleibt im $POCl_3$ gelöst, wurde nicht weiter untersucht.

β-Dichloroxymethylpurin, $C_6N_4H_4Cl_2O$, feine, farblose Nadeln, F. bei raschem Erhitzen 268° (korr. 278°) unter lebhafter Gasentwicklung, ll. in h. Aceton l. in h., A. u. Eg., wl. in h. Chlf.; ll. in k. Alkalien u. Ammoniak (Unterschied von Trichlormethylpurin); die ammoniakal. Lsg., mit $AgNO_3$ versetzt, scheidet beim Wegkochen des NH_3 ein Ag-Salz in feinen Nadeln ab. Zur Darst. wird β-Trichlormethylpurin mit 40 Teilen 20%ig. HCl 10—15 Minuten gekocht und die sich ausscheidenden Krystalle durch Lösen in verd. NaOH-Lsg., Kochen mit Tierkohle, Abscheiden durch H_2SO_4 u. Umkrystallisieren aus h. A. gereinigt. Ausbeute 90% der Theorie. Methylierung der vorstehenden Verb. unter Anwendung des Ag- oder besser des Pb-Salzes giebt das bekannte Dichloroxydimethylpurin F. 183°. Ausbeute 40%. — *β-Oxymethylpurin*, $C_6H_6N_4O$, feine, zu kuglichen Aggregaten vereinigte Nadeln F. 258—259° (korr. 266—267°) ohne Zers., ll. in h. A., h. W., wl. in k. W.; ll. in Alkalien, überschüssigem Ammoniak, verd. Minerals.; das Chlorplatinat fällt aus nicht zu verd. wss. Lsg. langsam in gelben guten, rhombenähnlichen Krystallen; die

salzsaure Lsg. giebt mit BiJ_3-KJ-Lsg. einen roten, aus sehr verd. HCl in roten, glänzenden Tafeln krystallisierenden Nd.; $C_5H_6N_4O$. $HAuCl_4$ grofse gelbe Blätter, l. in w. HCl ohne Zers., wird von h. W. in ein gelbes unl. Pulver, $C_5H_6N_4O$. $AuCl_3$ (?) verwandelt, welches in HCl gel. die erste Verb. zurückgiebt. Zur Darst. wird β-Dichloroxymethylpurin mit 10 Teilen HJ (D. 1,96) unter Zusatz von Jodphosphonium auf dem Wasserbad erwärmt, nach völliger Entfärbung die Fl. verdampft, der Rückstand in wenig W. gel., mit überschüssigem Ammoniak versetzt (Fl. wird rötlich) u. NH_3 auf dem Wasserbad vertrieben; die beim Erkalten auskrystallisierende Verb. wird aus h. A. umkrystallisiert.

γ-Monomethylharns., $C_6H_8N_4O_3 + H_2O$, feine, farblose, langgestreckte Blättchen, bei raschem Erhitzen zwischen 370 u. 380° unter Schwärzung, ohne zu Schmelzen zers. Die W. haltende S. scheidet sich nur bei raschem Abkühlen der h. wss. Lsg. aus, bei langsamem Erkalten wird ein Gemisch mit wasserfreier S. erhalten; bei 140° getrocknet, ist sie wasserfrei; giebt mit HNO_3 verdampft gute Murexidrk.; ll. in überschüssiger NaOH-Lsg.; Ammonsalz ll. in w., überschüssiges NH_3 haltendem W., scheidet sich aus der nicht zu verd. Lsg. beim Erkalten in feinen Nadeln ab. Die ammoniakalische Lsg. mit wenig $AgNO_3$ versetzt giebt sofort oder beim Wegkochen des NH_3 eine fast farblose Gallerte, mit überschüssigem $AgNO_3$ unter den gleichen Bedingungen eine Abscheidung von Ag. Diese Reduktion erfolgt langsamer als bei Harns. u. den isomeren Monomethyls., was auf Stellung des CH_3 zurückzuführen ist. Die Reduktion weist darauf hin, dafs N(3) methyliert ist (s. Formel IV), denn nur unter dieser Bedingung erfolgt bei den Ag-Salzen der Di- und Trimethylsharnss. Reduktion. Die Verwandlung der γ-S. in Sarkosin wurde durch fünfstündiges Erwärmen mit 8 Teilen rauchender HCl auf 170° bewirkt. Die Spaltung in Alloxan und Methylharnstoff wurde durch Oxydation mit $KClO_3$ u. HCl herbeigeführt, das Alloxan durch H_2S als Alloxantin abgeschieden und der Methylharnstoff als Nitrat isoliert. Zur Darst. der γ-Monomethylharns. wird Trichlormethylpurin mit 8 Teilen HCl (D. 1,19) im Rohr 4 Stunden auf 130° erhitzt, der Rohrinhalt verdampft, der Rückstand mit W. gewaschen u. zur Entfernung einer Cl-haltigen Substanz wie die δ-Dimethylharns. mit HJ u. Jodphosphonium behandelt u. schliefslich die γ-S. durch Lösen in w. verd. NaOH-Lsg., Kochen mit Tierkohle und Fällen mit H_2SO_4 rein erhalten. Ausbeute 72% der Theorie.

Verhalten der α-Trimethylharns. gegen PCl_5. 1 Teil der S. mit 2 Teilen PCl_5 u. 4 Tln. $POCl_3$ auf dem Wasserbad 3 Stunden erhitzt, gab einen steifen Brei, der nach Waschen mit Ä., und Zers. des PCl_5 durch Stehen an der Luft ll. in w. W. wurde, beim Kochen plötzlich grofse Mengen der Trimethyls. abschied u. wahrscheinlich eine P-Verb. dieser S. enthält. Die gleiche Operation bei 145—150° ausgeführt, lieferte bei dem Erkalten der resultierenden Fl. Dichloroxydimethylpurin, 50% der angewandten Trimethyls. Diese Verb. wurde durch F. 112° Analyse, Überführung in Oxydimethylpurin und β-Dimethylharns. mit dem auf anderem Wege erhaltenen Dichoroxydimethylpurin identifiziert. Die reine Base reagiert nicht alkalisch, wie früher angegeben, sondern neutral. Die früheren Angaben über β-Dimethylharns. werden vom Vf. noch dahin berichtigt, dafs das Ammonsalz beim Verdampfen der ammoniakalischen Lsg. nicht als Gallerte, sondern in feinen Nädelchen sich abscheidet, wl. in h. W. ist u. erst beim Verdampfen der ammoniakalischen Lsg. zur Trockne zu einigen Prozenten in freie S. verwandelt wird. (B. **28**. 2480—95. 23/11. [14/11.*] I. Berliner Univ.-Lab. SCHMITZ-DUMONT.

O. Eberhard, *Über die chlorierten α-α-Dithiënyle.* Alle vom Vf. bisher beschriebenen Derivate des Dithiënyls leiten sich vom α-α'-Dithiënyl ab. Das Monochlordithiënyl aus Monochlorthiophen und konz. H_2SO_4 bildet mit Sulfurylchlorid *Tetrachlordithiënyl*, F. 126,5—127° (korr.), ll. in Bzl., wl. in A., welches durch Brom

in *Tetrachlordibromdithiënyl*, F. 189,5—190° (korr.), übergeht. Durch analoge Behandlung des *α-α*-Dithiënyls des Di- und Trichlordithiënyls erhält man *Tetrachlordithiënyl*, F. 123—124°, und *Tetrachlordibromdithiënyl*, F. 201—202°. Durch Behandlung von Tetrachlordithiënyl aus *α-α*-Dithiënyl, Mono-, Di- u. Trichlordithiënyl mit Sulfurylchlorid bei 200° entsteht *Perchlordithiënyl*, $C_8Cl_6S_2$, 211,5—212,5° (korr.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2385—86. 28/10. [1/10.*] Ludwigslust a/M. Chem. Lab.)
FROMM.

Hermann Fleck und Lewis L. Bassett, *Reduktion mit Magnesiumamalgam.* Das Amalgam wurde durch Einführung des Magnesiums in sd. Quecksilber in Form eines silberweifsen Krystallbreies erhalten, der W. sehr heftig zers. und sich an der Luft mit einem schweren Pulver bedeckt. Durch die Einw. des Amalgams auf Blaus. entstand Methylamin. Aus Benzonitril wurde eine unter 100° schm. krystallinische Substanz erhalten, deren alkoh. Lsg. Platinchlorid augenblicklich reduzierte. Die Substanz, vielleicht ein Hydrid, wird noch näher untersucht. Acetophenon wird durch das Amalgam zu Acetophenonpinakon, F. 120° mit ausgezeichneter Ausbeute reduziert. (J. Amer. Chem. Soc. **17**. 789—91. Oktober. Univ. of Pennsylvanien.) BODLÄNDER.

A. Töhl, *Über die Synthese einiger Benzolkohlenwasserstoffe.* In Gemeinschaft mit TRIPKE gewann Vf. nach der FITTIG'schen Methode Propylmesitylen in besonders guter Ausbeute bei Anwendung von Jod- oder Brommesitylen und Propylbromid (200 g Jodmesitylen gaben 12 g Propylmesitylen, 200 g Brommesitylen 10 g des KW-stoffes). Analog wurde Äthylmesitylen (JANNASCH u. WIGNER, S. 815) gewonnen; ferner gelang die Darst. von Propylpseudocumol und Cymol auf diesem Wege. Über letzteres, sowie über zwei neue beim Nitrieren des Propylmesitylens u. Pseudocumol neben den Mono- und Dinitroprodd. erhaltenen Körper soll später berichtet werden. Nachstehende neue Verbb. wurden von TRIPKE bearbeitet: *Propylmesitylen*, $C_6H_2(CH_3)_3C_3H_7$, erstarrt noch nicht bei —20°, K. 220—221°, unkorrigiert, D^{20}. 0,8773; mit verd. HNO_3 oxydiert, giebt die Verb. Mesitylencarbons., F. 151°. — *Dibrompropylmesitylen*, $C_6Br_2(CH_3)C_3H_7$, lange, feine, sehr spröde Nadeln, F. 56°, swl. in A. — *Propylmesitylensulfosäure* bildet sich beim Lösen des KW-stoffes in k., schwach rauchender H_2SO_4, aus der Lsg. durch vorsichtigen Zusatz von Eisstückchen krystallinisch abscheidbar. $(C_{12}H_{17}SO_3)_2Ba + 2H_2O$, kleine, glänzende Blättchen, bei langsamem Verdunsten der wss. Lsg. gut ausgebildete Krystalle; $C_{12}H_{17}SO_3Na + 2H_2O$, kleine, spitze Krystalle, ll. in W.; $(C_{12}H_{17}SO_3)_2Ca + H_2O$, warzenförmige Aggregate; $(C_{12}H_{17}SO_3)_2Mg + 2H_2O$, kleine Nadeln, ll. in W.; $(C_{12}H_{17}SO_3)_2Cu$, grünliche Warzen, ll. in W. — *Propylmesitylensulfamid*, $C_{12}H_{17}SO_2NH_2$, glänzende Blättchen oder kleine Nadeln, F. 98—99°. — *Dinitropropylmesithylen*, $C_6(NO_2)_2(CH_3)_3$. C_3H_7, lange, feine, weifse Nadeln, F. 93—94°, swl. in k. A., ll. in h. A. — *Mononitropropylmesitylen*, $C_6H(NO_2)(CH_3)_3C_3H_7$, ein Öl, durch Fe und Essigs. in das *Amidopropylmesitylen* verwandelt; dieses, ein schwachgelbes, in W. untersinkendes Öl, giebt eine gut in Nadeln krystallisierende Acetylverb., F. 161°; $C_6H.NH_2.(CH_3)_3C_3H_7$. H_2SO_4, kleine Nadeln, F. 117°, ll. in W. — *Äthylmesitylen*, $C_6H_2(CH_3)_3C_2H_5$, erstarrt bei —20° noch nicht, K. unkorr. 207—209° (JANNASCH 212—214°); $C_6Br_2(CH_3)_3C_2H_5$, Nadeln, F. 219°, swl. in A.; $C_6(NO_2)_2(CH_3)_3C_2H_5$, schwachgelbe, lange, derbe Nadeln, F. 123°. — $(C_6H(CH_3)_3C_2H_5SO_3)_2Ba$, krustenförmige Masse, l. in W., $C_{11}H_{15}SO_3Na + H_2O$, sll. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2459—63. 28/10. [5/10.] Chem. Inst. d. Univ. Rostock.) SCHMITZ-DUMONT.

D. Vorländer, *Spaltung und Synthese des Dihydroresorcins.* Analog dem Phenyldihydroresorcin (vergl. **94**. II. 470) geht das Dihydroresorcin durch Erhitzen mit konz. Bariumhydroxydlösung:

$$H_2C<\begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.CO\end{matrix}>CH_2 + \begin{matrix}OH\\H\end{matrix} = H_2C<\begin{matrix}CH_2.COOH\\CH_2.CO.CH_3\end{matrix}$$

in die bereits bekannte *γ-Acetylbuttersäure* über. Behandelt man den Äthylester dieser S., K. 221—222°, mit Natriumäthylat, so entsteht wieder:

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2.COOC_2H_5\\CH_2.CO.CH_3\end{matrix} = CH_2<\begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.CO\end{matrix}>CH_2 + C_2H_5OH$$

Dihydroresorcin und A. Aus Natriumacetessigester und Akrylsäureester entsteht:

$$CH_2:CH.COOC_2H_5 + \begin{matrix}COOC_2H_5\\CH_2.CO.CH_3\end{matrix} = H_2C<\begin{matrix}COOC_2H_5\\CH.CO.CH_3\\CH_2.COOC_2H_5\end{matrix}$$

α-Acetglutarsäureester, die Ringschließung findet aber unter den üblichen Bedingungen nicht statt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2348—49. 28/10. [1/10.*] Halle a/S. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

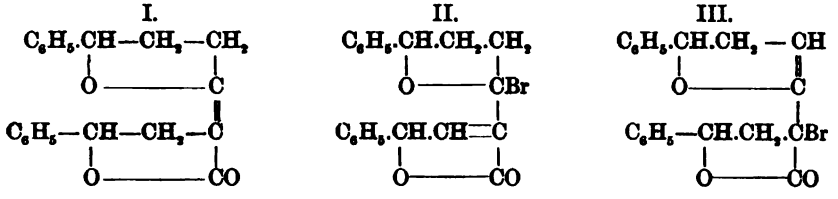
Br. Pawlewski, *Über Allofluoresceïn*. Durch Einw. von Phtalylchlorid auf Resorcin erhält Vf. eine Verb., der er die Formel $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\>O\\C:O_2C_6H_4\end{matrix}$ u. den Namen *Allofluoresceïn* beilegt. Es ist bisher nur einmal gelungen, diese Verb. ganz rein als weißes Pulver, F. 140°, darzustellen. Rein ist die Verb. fast unlösl. in organischen Lösungsmitteln, wl. in sd. Essigs., Essigsäureanhydrid und Äthylacetat. In Alkalien und Alkalicarbonaten ist die Verb. l., die Lsgg. fluoreszieren. Das Allofluoresceïn ist schwerer l. in Alkalien, als das Fluoresceïn, ihre Lsgg. unterscheiden sich durch Art, Absorptionsspektren u. Intensität der Fluoreszenz. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2360—62. 28/10. [1/10.*] Lemberg. Chem.-techn. Lab. Techn. Hochsch.) FROMM.

Rud. Lesser, *Über die Einwirkung von Natriumäthylat auf das Phenylbutyrolakton*. In Fortsetzung der früheren Unterss. (FITTIG, **92**. I. 926) wurden die Einwirkung von $NaOC_2H_5$ auf Laktone der aromatischen Reihe untersucht, in der Hoffnung, besser kryst. Prodd. zu erhalten. Die Einw. verläuft im allgemeinen wie auf die früheren Laktone; das Phenylbutyrolakton bildet ein Diketon, das *Diphenyldibutolakton* (nach der Gleichung: $2C_{10}H_{10}O_2 = C_{20}H_{18}O_2 + H_2O$). Dieses geht beim Kochen mit Alkali in die Salze der einbasischen *Diphenyloxetoncarbonsäure* über: $C_{20}H_{18}O_2 + NaOH = C_{20}H_{19}O_4Na$. Beim Kochen mit W. oder verd. HCl wird aus der S. CO_2 abgespalten, und es entsteht *Diphenyloxeton:*

$$C_{20}H_{20}O_4 = CO_2 + C_{19}H_{20}O_2.$$

Die erhaltenen Derivate zeichnen sich aber nicht durch Krystallisationsfähigkeit aus. — *Diphenyldibutolakton*, $C_{20}H_{18}O_2$. Das Phenylbutyrolakton wurde nach FITTIG und JAYNE (LIEBIG's Ann. **216**. 97), ein Teil nach der Vorschrift von ERDMANN gewonnen. Durch 15—18-stündiges Kochen des Phenylbutyrolaktons mit $NaOC_2H_5$ (theoretische Menge Na, absolute Abwesenheit von W.), Versetzen des Verdampfungsrückstandes des Alkohols mit Wasser und verd. HCl (Eiskühlung), Aufnahme des Öls in Ä., Schütteln des Verdampfungsrückstandes mit wenig NaOH u. Extraktion mit Ä. und Abdestillieren des Ä. wurde eine zähe, braune M. erhalten, aus welcher durch Behandlung mit Bzl. u. Lg. Krystalle erhalten wurden. Das Diphenyldibutolakton schm. bei 83—84°, ll. in Ä., A., Bzl., CS_2, wl. in Lg., fast unl. in W. Das Dilakton sollte nach den Darlegungen FITTIG's (LIEBIG's Ann. **238**. 177) Formel I. haben. Dasselbe bildet als ungesättigte Verb. Additionsprodd. mit HBr (zähe M.), mit Brom (in Schwefelkohlenstofflsg. bei —15°) zwei Bromide, F. 108—109° und 150—151° von

derselben Zus., $C_{10}H_{17}BrO_3$, welche sich sehr ähnlich verhalten. Vf. meint, daſs sich zunächst das Additionsprod. mit 2 At. Br gebildet hat, aus welchem dann durch Abspaltung von 1 Mol. HBr die beiden isomeren Verbb. der Formeln II. und III. entstehen.

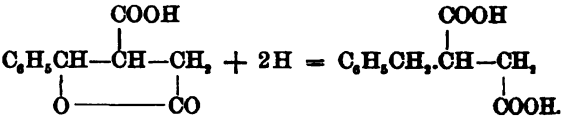


Manchmal wurde die Bildung einer dritten Verb., glänzende Prismen, F. 117 bis 118°, in geringer Menge beobachtet.

Diphenyloxetoncarbonsäure, $C_{20}H_{20}O_4$, entsteht beim Kochen des Dilaktons mit wss. NaOH langsam, schneller, wenn die zur Lsg. nötige Menge A. zugesetzt wird. Alk. Lsg. wird mit Ä. ausgeschüttelt, S. mit HCl gefällt, konnte durch Umkrystallisieren nicht in deutlichen Krystallen gewonnen werden, F. 145—148°, ll. in A., Bzl., Chlf., wl. in Ä. u. Lg., unl. in CS_2. — Ba-Salz, weiſser Nd., swl. in k. W. u. A. — Ca-Salz, $(C_{20}H_{19}O_4)_2Ca$, swl. in W. — Ag-Salz, weiſser, swl. Nd., am Licht beständig. — *Diphenyloxeton*, $C_{19}H_{20}O_2$. 5 g S. werden mit 75 g verd. HCl (1 + 3 W.) erwärmt bis zum Aufhören der Entw. von CO_2, es entsteht ein schweres Öl, welches sehr wenig mit Wasserdampf flüchtig ist, wurde durch Ä. aus der alk. Fl. extrahiert, Verdampfungsrückstand konnte nicht zum Erstarren gebracht werden, bei sehr hohem K. ohne starke Zers. destillierend. Eine Lsg. des Öls in Bzl. wird durch Lg. gefällt. Das Oxeton wird im Gegensatz zu anderen Oxetonen durch ammoniakal. Silberlsg. nicht reduziert, mit $NaHSO_3$ konnte keine feste Verb. erlangt werden. Durch Einw. von HBr entstand kein einheitliches Prod. Beim Aufbewahren sowohl für sich als in Ä. gelöst, setzt sich aus dem Oxeton ein weiſses Pulver ab, F. 164—174°, von durchaus anderen Eigenschaften als das Oxeton. Zus. dieses Prod. ist noch nicht ermittelt. (Lieb. Ann. **288**. 192—202. 5/11. Straſsburg. Univ.-Lab.) Hesse.

John Shields, *Über die Reduktionsprodukte des Phenylbutyrolaktons und der Phenylparakonsäure*. Vf. hat untersucht, ob sich die Fischer'sche Beobachtung, daſs bei den Laktonen der Glykons. der Laktonring durch Anlagerung von Wasserstoff unter Bildung neutraler Verbb. sich lösen lasse, auch auf einfachere Laktone übertragbar sei. Es wurde daher das Phenylbutyrolakton u. die Phenylparakons. reduziert, es entstand aber nur die entsprechende S., neutrale Körper wurden nur in so geringen Mengen gebildet, daſs deren Isolierung nicht möglich war. — *Phenylbutyrolakton*. — *Einwirkung von Jodwasserstoff*. Neben geringen Mengen unveränderten Laktons wurden 90% Phenylbutters., F. 51,7°, erhalten. — Ca-Salz, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca + 3H_2O$, nadelförmige Krystalle, von Jayne dargestellt, welches es nur gummiartig erhielt. — *Einwirkung von Natriumamalgam*. 90% Lakton zurückgewonnen, eine kleine Menge Phenylbutters. erhalten. — *Einwirkung von Zinn und Salzsäure*. Es entstand eine Spur eines stark pfefferminzartig riechenden, neutralen Prod., 37% unverändertes Lakton, und auſserdem wurde Phenylbutters. gewonnen. — *Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure*. Es bildete sich in geringer Menge ein neutraler, kryst., mit Wasserdampf flüchtiger Körper, dessen Menge zu weiteren Vers. nicht reichte. — *Phenylparakonsäure*. Beim Erhitzen von 10 g Laktons. mit 100 g HJ (K. 127°) und 15 g rotem P wurde neben einer sehr kleinen Menge eines neutralen, mit Wasserdampf flüchtigen Körpers, an sauren Reduktionsprodd. ein Gemisch von Benzylbernsteins., kurze Nadeln, F. 160°, mit Phenylbutters. erhalten. Die beiden

SS. wurden mittels der Ca-Salze getrennt, das der Benzylbernsteinsäure fällt beim Kochen des alk. Gemisches der SS. mit Chlorcalcium als körniger Nd. aus. — Der Laktonring der Phenylparakons. wird also wie bei den neutralen Laktonen gespalten.



Die Phenylbutters. bildet sich infolge einer sekundären Rk. (Liebs. Ann. **388**. 203—9. 5/11. Straßburg. Univ.-Lab.) Hesse.

C. Paal, *Zur Kenntnis des p-Oxybenzaldehyds.* Die von H. Herzfeld durch Einw. von Brom und Jod auf p-Oxybenzaldehyd erhaltenen angeblichen Monohalogensubstitutionsprodd. sind in Wirklichkeit Dihalogensubstitutionsprodd. Bei der Einw. von Brom auf Oxybenzaldehyd in wässeriger Lsg. bildet sich *m-Dibrom-p-Oxybenzaldehyd*, $C_6H_2Br_2OH.CHO$, F 178—179° in theoretischer Ausbeute. Der *m-Monobrom-p-oxybenzaldehyd*, $C_6H_3Br.OH.CHO$, entsteht leicht bei Anwendung von Chloroform als Lösungsmittel. Der Körper hat F 124°, verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen unter einem dem der Gewürznelken ähnlichen Geruch und l. sich leicht in Ätzalkalien. Ein Ersatz des Broms durch die Methoxylgruppe gelang nicht, so daß kein Vanillin erhalten wurde. Das Oxim des Aldehyds hat F 135°, das m-Brom-p-oxybenzylidenanilin, $C_6H_3Br(OH)CH: N.C_6H_5$, hat F. 135° und reagierte erst bei hoher Temperatur mit Natriummethylat unter Bildung von Spuren von Vanillin. Durch Oxydation des Aldehyds mit Permanganat in alk. Lsg. entsteht die *m-Brom-p-oxybenzoës.* $C_6H_3Br.OH.COOH$, F. 148°. Bei der Einw. von Jod auf p-Oxybenzaldehyd entsteht die Dijodverb. neben der Monojodverb. Zerstört man aber die bei der Rk. entstandene Jodwasserstoffs. durch Zusatz von Jods. so erhält man den *m-Dijod-p-oxybenzaldehyd*, $C_6H_2J_2.OH.CHO$, F. 198—199°. Bei Abwesenheit von Jods. findet sich der *Monojod-p-oxybenzaldehyd*, der nicht ganz rein erhalten wurde, in der Mutterlauge der Dijodverb. *m-Nitro-p-oxybenzaldehyd*, $C_6H_2.NO_2.OH.CHO$, entsteht in guter Ausbeute durch Behandlung des Oxybenzaldehyds mit HNO_3, D. 1,4 in Eg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2407—14. 28/10. Erlangen.) Bodländer.

Karl Hell und **S. Weinzweig**, *Über die Einwirkung des fein verteilten Silbers auf Phenylbromessigsäureester.* Zur Prüfung der theoretischen Erwägungen von Hell (vergl. Hell, Seite 1032) wurde die Einw. von Silber auf eine Verb. untersucht, bei welcher der Austritt von Bromwasserstoff von zwei benachbarten C-Atomen desselben Moleküls ausgeschlossen war. Bei dem Phenylbromessigsäureester, $C_6H_5.CHBr.CO_2C_2H_5$, konnte Bromwasserstoff nur so abgespalten werden, daß Brom von dem einen u. Wasserstoff von einem anderen Molekül genommen wurde. Zur Darst. der Phenylbromessigs. wurde Mandels. mit Phosphorpentabromid behandelt. Dabei genügte eine weit geringere Menge Phosphorpentabromid zur Bildung des Phenylbromacetylbromids, als der folgenden Gleichung entsprach:

$$C_6H_5.CH.OH.COOH + 2P + 10Br = C_6H_5CHBr.COBr + 2POBr_3 + 2HBr.$$

Aus dem Bromid wird der Phenylbromessigsäureester oder die freie S. erhalten, je nachdem man das Bromid mit A. oder mit W. zersetzt. Der *Phenylbromessigsäureäthylester* ist eine farblose Fl. vom D^{20}_4. 1,4153. Bei der Behandlung des Esters mit fein verteiltem Silber entstehen nur zwei Prodd.: der bei 84° schm. *α-Dibenzyldicarbonsäureester* und der isomere *β*-Dibenzyldicarbonsäureester, F. 136°. Bei der Verseifung beider Ester entstand die nämliche *α*-Dibenzyldicarbons., wenn die Verseifung mit alkoh. Kali ausgeführt wurde, oder die isomere *β*-Säure bei Verseifung

durch HBr. Die freien SS. können ineinander leicht verwandelt werden. Die Einw. des Silbers vollzieht sich entweder direkt:

$$\begin{matrix}C_6H_5.CHBr.CO_2C_2H_5\\C_2H_5O_2C.CHBr.C_6H_5\end{matrix} + 2Ag = \begin{matrix}C_6H_5.CH.CO_2C_2H_5\\|\\C_2H_5CO_2.CH.C_6H_5\end{matrix}$$

oder indirekt unter Bildung des isomeren Esters:

$$\begin{matrix}C_6H_5.CHBr.CO_2C_2H_5\\C_6H_5.CHBr.CO_2C_2H_5\end{matrix} = HBr + \begin{matrix}C_6H_5.CBr.CO_2C_2H_5\\C_6H_5.CH.CO_2C_2H_5\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}C_6H_5.CBr.CO_2C_2H_5\\C_6H_5.CH.CO_2C_2H_5\end{matrix} + \begin{matrix}H\\Br\end{matrix} + \begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_5.CH.CO_2C_2H_5\\|\\C_6H_5.CH.CO_2C_2H_5\end{matrix}.$$

Eine ungesättigte Dicarbons. konnte unter den Prodd. der Rkk. nicht aufgefunden werden, und das spricht gegen die Abspaltung von 2 Mol. HBr aus 2 Mol. Phenylbromessigsäureestern. Die Bildung von Akrylsäurehomologen ist in diesem Falle ausgeschlossen gewesen, und das spricht dagegen, dafs solche Verbb. in analogen Fällen in der Fettreihe zur Bildung der Dicarbonss. beitragen können. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2445—54. 28/10. Stuttgart. Techn. Hochsch.) BODLÄNDER.

H. G. Söderbaum, *Über ein Isomeres des Diphenyloxäthylamins*. Bei Darst. des Diphenyloxäthylamins (F. 162,5° nach Vf.) nach GOLDSCHMIDT u. POLONOWSKA aus Benzoïnoxim u. durch Umkrystallisieren aus Bzl. schied sich aus den benzolischen Mutterlaugen nach wochenlangem Stehen in geringer Menge ein dem Hauptprodukt isomerer Körper $C_{14}H_{15}NO$ (F. 129°, mikr., rektanguläre, wasserhelle Tafeln, ll. in A., h. Bzl.; swl. in PAe.; l. in verd. SS.) aus, welcher wahrscheinlich mit der von POLONOWSKA bei der Red. des Benzilmonoxims mit Natriumamalgam in alkoh.-essigs. Lsg. erhaltenen Verb. (F. 128°), resp. mit dem Isodiphenyloxäthylamin von E. ERLENMEYER jun. (S. 762) identisch ist.

Derivate des isomeren Kupfers (F. 129°): 1. *Salze. Salz*, zunächst gelatinös, dann krystallin. Masse aus weifsen Nadeln. — 2. *Chloroplatinat*, $(C_{14}H_{15}NO)_2H_2PtCl_6$, hochgelber, krystallin. Nd., resp. vierseitige, schiefwinkelige Täfelchen, resp. dicke, rhomboëderähnliche Krystalle; F. ca. 213° unter Aufblähen u. Zersetzung. — Derivate der hochschmelzenden Base: 1. *Chloroplatinats*, $(C_{14}H_{15}NO)_2H_2PtCl_6 + 6H_2O$ (F. ca. 190° unter Zers.; strohgelbe, haarfeine Nadeln in Büscheln; ll. in h. W.), wurde beim Umkrystallisieren in gröfserer Menge in das Salz $(C_{14}H_{15}NO)_2H_2PtCl_6 + 4H_2O$ (F. 198—199°, hochgelbe, spröde, flache Nadeln) umgewandelt. — 3. *Chloroaurat*, grofse, orangefarbene Krystalle. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2522—24. 28/10. [12/10.].) WACHTER.

H. v. Pechmann, *Über gemischte Amidine und Tautomerie* (vgl. **95**. I. 1134). Vorliegende Unters. ist angestellt, um zu erweisen, ob Tautomerie auch dann statt hat, wenn in den Tautomeren:

$$R^{III}\lessdot^{NX}_{NHY} \quad \text{und} \quad R^{III}\lessdot^{NHX}_{NY}$$

X und Y chemisch ungleich funktionierende Radikale bedeuten. Wie schon früher vermutet wurde, giebt es in solchen Fällen keine Tautomerie. — Aus Methylbenzamid und PCl_5 erhält Vf. das *Imidchlorid des Methylbenzamids*, $C_6H_5C.Cl:NCH_3$, K_{80}. 112°, K_{60}. 124°, welches sich bei 720 mm und 200—205° zum gröfsten Teil zu einer chlorfreien Verb., F. 230°, zers. Sowohl aus diesem Imidchlorid u. β-Naphtylamin, als auch aus β-Benznaphtalidimidchlorid und Methylamin erhält Vf. das identische *Benzenyl-β-naphtylamidmethylimidin*, F. 204°, monosymmetrische Krystalle ($a:b:c = 1{,}8456:1:0{,}70848$), dessen Pikrat bei 166,5° schm. Dieser Verb. kommt die Formel I. zu, da sie durch Jodmethyl nur in *Benzenyl-β-naphtylmethylamid-*

methylimidin, II., dessen Pikrat bei 155,5° schm., verwandelt wird. Die dem Prod. II. isomere Verb. III., das *Benzenyldimethylamid-β-naphtylimidin*, wurde zum Vergleich aus Benznaphtalidimidchlorid und Dimethylamin hergestellt; ihr Jodhydrat schm. bei 215°, ihr Pikrat bei 150°.

I. $C_6H_5C\begin{cases}NCH_3\\NHC_{10}H_7\end{cases}$ II. $C_6H_5C\begin{cases}NCH_3\\NCH_3.C_{10}H_7\end{cases}$ III. $C_6H_5C\begin{cases}N(CH_3)_2\\N.C_{10}H_7\end{cases}$

Vf. erklärt die Bildung nur eines Prod. aus Benznaphtalidimidchlorid u. Methylamin einerseits und aus Methylbenzamid und Naphtylamin andererseits dadurch, dafs er in erster Phase eine Addition der Base an das Imidchlorid annimmt, wobei die intermediäre Verb. IV. gebildet würde. Diese zerfällt in beiden Fällen in HCl und das Amidin I., indem das Chloratom mit dem Wasserstoff des Methylaminrestes, d. h. mit dem des basischeren der beiden Reste, austritt. — Durch Wechselwirkung von Methylbenzamidimidchlorid u. Anilin, sowie von Benzanilidimidchlorid u. Methylamin erhält man das identische *Benzenylphenylamidmethylamidin*, V., F. 134°, dessen Pikrat bei 169°, dessen Jodhydrat bei 190° schmilzt. Beide Prodd. liefern bei der Methylierung nur das eine *Benzenylphenylmethylamidmethylimidin*, VI., F. 56°, dessen Jodid bei 190°, dessen Pikrat bei 174° schmilzt.

IV. $C_6H_5C\begin{cases}NHCH_3\\Cl\\NHC_{10}H_7\end{cases}$ V. $C_6H_5C\begin{cases}NCH_3\\NHC_6H_5\end{cases}$ VI. $C_6H_5C\begin{cases}NCH_3\\N.CH_3.C_6H_5\end{cases}$

Die der letzteren Verb. isomere Base aus Benzanilidimidchlorid und Dimethylamin, das *Benzenyldimethylamidphenylimidin*, VII., schm. bei 73—74°, ihr Jodid bei 196°, ihr Pikrat bei 126°. — Ob das *Benzenylphenylamidin*, VIII., Tautomerie zeigt, ist noch nicht entschieden, ist aber nach den vorliegenden Vers. nicht wahrscheinlich.

VII. $C_6H_5C\begin{cases}N(CH_3)_2\\NC_6H_5\end{cases}$ VIII. $C_6H_5C\begin{cases}NH\\NH.C_6H_5\end{cases}$

Benzanilidimidchlorid und Phenylhydrazin liefern zwei Verbb. gleichzeitig; *Benzenylphenylamidanilimidin*, IX., F. 119°, dessen Chlorhydrat wl. Nadeln bildet, und dessen Pikrat bei 202° schm., und *Benzenylanilamidphenylimidin*, X., F. 174—175°, dessen Pikrat bei 175° schm. Die letztgenannte Base entsteht auch ausschliefslich aus Benzphenylhydrazidimidchlorid und Anilin.

IX. $C_6H_5C\begin{cases}NHC_6H_5\\N.NHC_6H_5\end{cases}$ X. $C_6H_5C\begin{cases}NC_6H_5\\NH.NH.C_6H_5\end{cases}$

Die Formeln IX. und X. für obige Verbb. werden mit Vorbehalt gegeben, sie gründen sich auf das Verhalten der Verbb. gegen Quecksilberoxyd, durch welches die Verb. F. 174—175° oxydiert, die Verb. F. 119° aber nicht angegriffen wird. Beide Verbb. reduzieren FEHLING'sche Lsg. — Die Verb. $C_6H_5C\begin{cases}NCH_3\\NH.NH.C_6H_5\end{cases}$ darzustellen, ist bisher noch auf keinem Wege gelungen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2362—74. 28/10. [1/10.*] München. Chem. Lab. k. Akad. d. Wissensch.) FROMM.

Arthur A. Noyes und **John J. Dorrance**, *Die elektrolytische Reduktion von p-Nitroverbindungen in Schwefelsäurelösung*. Vff. erhalten bei dieser Reduktion aus p-Nitranilin *p-Diamidobenzolsulfat*, aus p-Nitrophenol *p-Amidophenolsulfonsäure* und

aus p-Chlornitrobenzol gleichfalls *p-Amidophenolsulfonsäure*. Bei den bisher ausgeführten Reduktionen dieser Art fällt auf, daſs die in p-Stellung befindliche Carboxylgruppe, ebenso wie das in p-Stellung befindliche Chloratom durch den Sauerstoff ausgetrieben werden. Ob sich alle Nitroverbb., welche negative Gruppen in p-Stellung enthalten, so verhalten, muſs durch Unters. anderer Verbb. dieser Art festgestellt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2349—52. 28/10. [1/10.*] Boston. Massachusetts Institute of Technology.) FROMM.

E. Blacher, *Synthesen mittels Natramidverbindungen* (vgl. **95**. I. 838). Nach der früher beschriebenen Methode kann auch *Phtalimidnatrium* dargestellt werden, bei der Darst. von *Succinimidnatrium* muſs etwas wasserfreies Xylol beigegeben werden. Aus Brompropionamid u. Natriumalkoholat entsteht nicht Brompropionamidnatrium, sondern Äthoxypropionsäureamid. — Benzamidnatrium liefert mit Jod- oder Bromäthyl bei 200° Äthylbenzamid, spaltet dagegen aus Äthylenbromid HBr ab. Succinimidnatrium liefert mit Benzylchlorid *Benzylsuccinimid*, F. 104—105°, Natracetanilid mit Benzylchlorid *Acetbenzylanilid*, K_{40}. 230—240°. — Benzamidnatrium bildet mit Benzoësäureanhydrid Dibenzamid, mit Essigsäureanhydrid Acetylbenzamid. Die letztgenannte Verb. entsteht auch aus Benzoësäureanhydrid u. Acetamidnatrium. Essigsäureanhydrid u. Natracetanilid ergeben beim Erhitzen in Xylolsuspension Diacetanilid. — Zur raschen Darst. von äthylschwefelsaurem Natrium empfiehlt Vf., die in Ä. gelöste Äthylschwefels. mit Natriumäthylat zu neutralisieren, rasch zu filtrieren und das Salz bei ca. 80° in vacuo zu trocknen. Das äthylschwefelsaure Salz liefert mit Benzamidnatrium Äthylbenzamid, mit Phtalimidnatrium Äthylphtalimid. Das Natrium ist in den Natramidverbb. an den Stickstoff gekettet, während das Silber in den analogen Verbb. am Sauerstoff sitzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 2352—60. 28/10. [1/10.] Riga, Chem. Lab. d. Polytechn.) FROMM.

William Mac Pherson, *Über die Natur der Oxyazokörper*. Um die Frage zu entscheiden, ob alle Oxyazokörper, sowohl die o- wie die p-Derivate, wirklich Chinonderivate sind, sollen die Rkk. monoalkylierter u. monoacylierter Derivate des Phenylhydrazins mit Benzochinon u. mit α- u. β-Naphtochinon untersucht werden. Benzochinon reagiert mit Phenylhydrazin unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Hydrochinonderivaten. Bei Anwendung von Methylphenylhydrazin findet gleichfalls nur eine Oxydation durch das Benzochinon statt. Dagegen bildet sich bei der Einw. von Benzochinon auf das β-Benzoylphenylhydrazin in nahezu theoretischer Ausbeute das in rotgelben Nadeln krystallisierende *Chinonmonophenylbenzoylhydrazon*:

$$O:C<\begin{matrix}CH:CH\\CH:CH\end{matrix}>C:N.N<\begin{matrix}COC_6H_5\\C_6H_5\end{matrix},$$

F. 171°. Diese Verb. wird durch Zinkstaub und Essigs. glatt in Benzamid und p-Amidophenol gespalten, sie reagiert mit Phenylhydrazin explosionsartig u. wird durch Schwefels. oder alkoh. Kali glatt in Benzoës. und p-Oxyazobenzol zerlegt. Dagegen ist das durch Benzoylierung des p-Oxyazobenzols erhaltene Benzoylderivat völlig von jenem verschieden. Es giebt mit Zinkstaub und Essigs. eine hydrierte Verb. vom F. 172,5° und wird durch Eisenchlorid oder Quecksilberoxyd in alkoh. Lsg. leicht in das Benzoylderivat des p-Oxyazobenzols zurückverwandelt. Bei der Verseifung wird eine Benzoës. und p-Oxyazobenzol gespalten, und muſs demnach die Konstitution $C_6H_5CO.O.C<\begin{matrix}CH:CH\\CH.CH\end{matrix}>C.N:N.C_6H_5$ besitzen. Der Beweis, daſs in den p-Oxyazoderivaten die eingeführte Acylgruppe an Stickstoff und nicht an Sauerstoff gebunden sei, ist von GOLDSCHMIDT nicht erbracht worden, sondern der Schluſs, daſs dem so sei, wurde nur aus der angenommenen Analogie der p- und der o-Oxyazokörper gezogen. Diese Analogie besteht nicht; es muſs das Verhalten beider Klassen von

Körpern scharf unterschieden werden. — Ein ähnlicher Unterschied besteht zwischen dem Verhalten des Benzolazo-α- u. des Benzolazo-β-naphtols gegen Alkalien, u. es ist demnach sehr wahrscheinlich, daſs dem Benzolazo-α-naphtol als p-Derivat die Konstitution $HOC<\begin{matrix}C_6H_4\\CH.OH\end{matrix}>C.N:NC_6H_5$ zukommt, während die β-Verb. als wirkliches Chinonderivat aufzufassen ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2414—16. 25/10. Chicago.) BODLÄNDER.

Carl Goldschmidt, *Über Diphenylisoxazol.* Durch Einwirkung von Chlor auf Benzylidenaceton erhielt Vf. eine Dichlorverb., welche mit Hydroxylamin in Phenylmethylisoxazol überging. Analog bildet sich durch Einw. von Chlor auf Benzylidenacetophenon (äth. Lsg.) das α-β-Dichlorbenzylidenacetophenon, $C_6H_5.CHCOC_6H_5$ (F. 113°, aus h. A.; ll. in Chlf.; wl. in Ä.), welches in verd. w. alkoh. Lsg. mit salzs. Hydroxylamin (doppelte Menge) und überschüssiger Natronlauge das durch W. fällbare *Diphenylisoxazol* $\begin{matrix}C_6H_5.C:CH.C.C_6H_5\\|\quad\quad\quad\quad\|\\O\text{——}N\end{matrix}$ (F. 141°, perlmutterglänzende Blätter, aus h. A.; wl. in Ä.; ll. in h. Bzl.; unl. in starker Salzs.) liefert. Beim Erhitzen (250°, Rohr) mit alkoh. Ammoniak geben das Phenylmethyl- und Diphenylisoxazol krystallin. Basen, welche die Pyrazolrk. zeigen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2431. 28/10. [17/10.].) WACHTER.

Th. Curtius u. E. Quedenfeldt, *Über symm. Dibenzylhydrazin (Hydrazidiphenylmethan).* Das Benzalazin, $C_6H_5CH:N.N:CH.C_6H_5$, verhält sich durchaus wie eine ungesättigte Verb.; es nimmt 4 Atome Wasserstoff, 4 Atome Halogen oder zwei Mol. Halogenwasserstoff auf. Durch Reduktion mit Natriumamalgam in alkoh. Lsg. verwandelt sich das Benzalazin in *symm. Dibenzylhydrazin*, $C_6H_5.CH_2.NH.NH.CH_2C_6H_5$, groſse Blätter, F. 65°, welche sich sehr leicht an der Luft verändern. Das Chlorhydrat, $C_6H_5CH_2NH.NH.CH_2.C_6H_5.HCl$, der Base schm. bei 153°, das Pikrat bei 130°, die Monoacetylverb. bei 78°, die Monobenzoylverb. bei 87° u. die Nitrosoverb. bei 89°. Durch Quecksilberoxyd wird Dibenzylhydrazin in alkoh. Lsg. oxydiert zu einer Verb. F. 152°; die letztere ist jedenfalls nicht das gesuchte Azobenzyl, $C_6H_5.CH_2N:N.CH_2.C_6H_5$, sondern entspricht wohl der Formel:

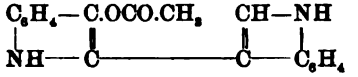
$$C_6H_5.CH_2.N.N.CH_2.C_6H_5$$
$$C_6H_5.CH_2.N.N.CH_2.C_6H_5.$$

denn sie zerfällt durch konz. SS. glatt in Benzalazin und Dibenzylhydrazinsalz. — Durch Brom in Chlf.-Lsg. wird Benzalazin in *Tetrabrombenzalazin*, $C_6H_5.CHBr.NBr.NBr.CHBr.C_6H_5$, F. 134°, verwandelt. Durch zwei Mol. Aceton wird das Tetrabromid in *zweifach bromwasserstoffsaures Benzalazin*, $C_6H_5.CH:N.N:CH.C_6H_5.2HBr$, verwandelt, während das Aceton in Monobromaceton übergeht. Durch A. oder konz. SS. wird das Tetrabromid unter Entw. von Stickstoff zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2345—47. 28/10. [14/8.] Kiel. Chem. Univ. Instit.) FROMM.

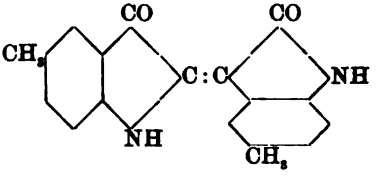
J. J. Sudborough, *Über einige Stilbenderivate.* Der Vf. hat Monochlor-, Methylchlor- und Äthylchlorstilben durch die Einw. von Phosphorpentachlorid auf Desoxybenzoin und dessen Methyl- und Äthylderivate dargestellt. Das *Monochlorstilben* unterscheidet sich von dem von ZININ dargestellten Präparat dadurch, daſs es ein fester Körper ist, der aus A. in groſsen, farblosen Tafeln, F. 53—54°, krystallisiert. Es giebt mit Brom, Chlor und salpetriger S. Additionsprodd. Ein öliges Monochlorstilben, welches mit dem von ZININ erhaltenen übereinstimmt, wurde gleichfalls erhalten; es soll festgestellt werden, ob es eine unreine Form der krystallinischen Verb. oder eine stereoisomere Verb. ist. (British Assoc. [Section B.] Ipswich Meeting Chem. News **72**. 188. 18/10.) BODLÄNDER.

E. Schunk u. **L. Marchlewski**, *Zur Kenntnis der roten Isomeren des Indigotins und über einige Derivate des Isatins.* [2. Abhandlung.] Zu den von Vff. schon (**95**. I. 958) gebrachten Beweisen, daſs sämtliche beschriebenen roten Isomeren des Indigotins identisch sind, fanden nun Vff., daſs sämtliche drei denselben Körper bei der acetylierenden Red. liefern. Indirubin, natürlich vorkommend oder durch Red. von Isatinchlorid oder aus Isatin und Indoxyl dargestellt, führte beim Lösen in Essigsäureanhydrid und Behandeln der sd. Lsg. mit entwässertem Natriumacetat und Zinkstaub zu *Monoacetylindileucin* (I., wahrscheinlich), $C_{18}H_{14}N_2O_2$ (F. 204°, schwach rosa, stark glänzende Nädelchen aus wenig sd. Eg.; wl. in A.. Ä.; l. in Bzl.; zll. in Eg.; Eg. = Lsg. mit $FeCl_3$ stark dunkelgrün, mit $NaNO_2$ orange.

I.



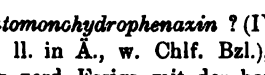
II.



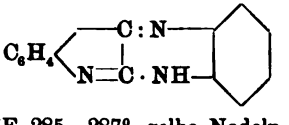
Die Farbenrkk. werden höchst wahrscheinlich durch die Imidgruppen veranlaſst.

Derivate des *Isatins:* 1. *Dimethylindirubin* (II., höchstwahrscheinlich), $C_{18}H_{14}N_2O_2$ (schokoladebraune Nädelchen aus Anilin; dem Indirubin sehr ähnlich), erhalten aus p-Methylisatinchlorid (dargestellt aus p-Toluidin und Dichloressigsäure) mit Zinkstaub in essigsaurer Lsg. neben Dimethylindigo. — 2. *Methylphenylhydrazon des Isatins* (III.), $C_{15}H_{13}N_3O$ (F. 172—173°, orangene Nädelchen aus A.), mittels Methylphenylhydrazin. — 3. *Acetylmethylphenylhydrazon des Isatins*, $C_{17}H_{15}N_3O_2$ (F. 145°, gelbe Nädelchen aus A.), aus voriger Verb. mittels Essigsäureanhydrid. — 4. *β-Naphtylhydrazon des Isatins*, $C_{18}H_{13}N_3O$ (F. 234°, dunkelgelbe Nädelchen aus A.), mittels salzsaurem β-Naphtylhydrazin und Natriumacetat.

III.

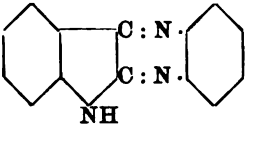


IV.

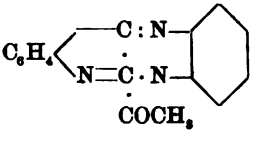


5. *Isatomonohydrophenazin* ? (IV.), $C_{14}H_9N_3$ (F. 285—287°, gelbe Nadeln aus A.; wl. in A.; ll. in Ä., w. Chlf. Bzl.), erhalten durch Erhitzen einer Lsg. von Isatin (1 Mol.) in verd. Essigs. mit der berechneten Menge (1 Mol.) o-Phenylendiamin. Der Körper könnte, falls Isatin in seiner Pseudoform reagiert, ein Indophenazin (V.) sein, oder es reagiert vielleicht als desmotrope Verb. im Sinne beider Formeln.

V.

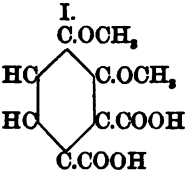


VI.

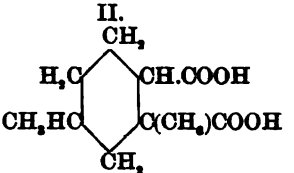


Derivate des *Isatomonohydrophenazins:* a. *Acetylderivat* (VI.), $C_{16}H_{11}N_3O$ (F. 202°, weiſse Nädelchen aus verd. A.), mittels Essigsäureanhydrid. — b. *Silbersalz*, $C_{14}H_8N_3Ag$, rotbraunes Pulver mittels ammoniakalischen Silbernitrats. — c. m-Chlorisatomonohydrophenazin, $C_{14}H_8ClN_3$ (F. über 300°, gelbe Nädelchen aus h. A.). — d. Acetyl-m-chlorisatomonohydrophenazin, $C_{16}H_{10}ClN_3O$ (F. 215°, weiſse Nädelchen). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2525—31. 28/10. [12/10.] Kersal, Manchester.) WACHTER.

J. J. Sudborough, *Notiz über die Konstitution der Camphersäure.* V. MEYER u. der Vf. haben gezeigt, daſs aromatische Carboxylgruppen, deren beide o-Stellungen substituiert sind, durch A. und HCl nicht esterifiziert werden. Dem entspricht es, daſs, wie WEGSCHEIDER (**95**. I. 875) gefunden hat, *Hemipinsäure*, Formel I., nur einen



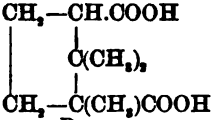
I.



II.

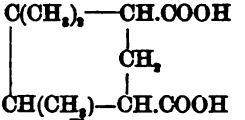
ARMSTRONG

Monoalkyläther bei Behandlung mit A. und HCl giebt. Ebenso verhält sich *Camphersäure*. Unter den für diese S. aufgestellten Formeln II., III. und IV. ist aber keine, in der eine Carboxylgruppe zu zwei substituierten Kohlenstoffatomen des Kerns in o-Stellung steht. Es wäre möglich, daſs die Ggw. einer Methylgruppe an demselben C-Atom, an welchem sich die Carboxylgruppe befindet, neben einer substituierenden Gruppe in o-Stellung denselben die Esterifizierung hindernden Einfluſs



III.

BREDT



IV.

TIEMANN

ausübt, wie zwei Gruppen in beiden o-Stellungen. Das würde für die Formeln von BREDT und ARMSTRONG sprechen. Dagegen ist, wenn die Formel von TIEMANN richtig ist, kein Grund einzusehen, weshalb sich die eine Carboxylgruppe anders verhält als die zweite.

Der Vf. glaubt, daſs für Derivate des Hexamethylens oder des Pentamethylens dieselben Beziehungen gelten wie für Benzolderivate. (British Assoc. [Section B] Ipswich Meeting; Chem. News **72**. 187—88. 18/10.) BODLÄNDER.

E. Burcker, *Bildung einer neuen Ketonsäure.* Der wesentliche Inhalt dieser Arbeit ist schon früher angegeben (vgl. S. 893). Als neu teilt Vf. mit, daſs durch Einw. von Essigsäureanhydrid (150°) auf die Ketons. das Anhydrid $\begin{matrix}C_{15}H_{19}O\\C_{15}H_{19}O\end{matrix}\!\!>\!O$, weiſse Nadeln, F. 135°, l. in Ä. und CS_2, weniger l. in A. und Lg., schwer verseifbar durch alkoh. Kali, entsteht. — *Amid*, $C_{15}H_{19}O.NH_2$, bildet sich beim Erhitzen des Anhydrids mit einer konz. Ammoniaklsg., lange, weiſse Nadeln, F. 77°, l. in sd. W., ll. in A., A. u. Lg., mit alkoh. Kali beim Kochen in Spuren verseifbar. — *Hydrazid*, $C_{15}H_{19}ONH.NHC_6H_5$, durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Anhydrid gewonnen, lange Nadeln, F. 156°, sll. in A. und Ä., unl. in W. — Nach Ansicht des Vf.'s kann keine Formel für die Camphers., in denen zwei COOH-Gruppen vorkommen, die Bildung dieser S. erklären, ihre Bildung ist ein Beweis für FRIEDEL's Formel der Camphers. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 607—10. [28/10.*].) HESSE.

Martin Freund, *Zur Geschichte des Aconitins.* Hinsichtlich der Prioritätsansprüche DUNSTAN's (**94**. I. 775) wies Vf. (**95**. I. 651) schon hin, wie sich die zuerst in den Proceedings erschienenen Referate über dessen Aconitinuntersuchungen und die später erschienenen Originalabhandlungen widersprechen. Unmittelbar nach dem Erscheinen der Referate in den Proceedings veröffentlichten Vf. und BECK ihre

Unterss. (**94**. I. 555. 775), und erscheinen demnach die auffälligen Änderungen in den späteren Originalmitteilungen DUNSTAN's in einem eigentümlichen Lichte. Zu der Auffassung des Aconitins als Acetylbenzoylaconin gelangten Vff. durch eine Reihe von Analysen. Die Arbeiten von EHRENBERG und PURFÜRST wurden von Vf. und BECK wiederholt, ergänzt und einzelne Angaben verworfen; hierbei wurde das Auftreten von Essigs. bei der Hydrolyse bestätigt. Die Priorität für die letztere Beobachtung gebührt EHRENBERG und PURFÜRST (**92**. II. 219).

In DUNSTAN's eigenen Arbeiten finden sich Widersprüche in bezug auf die Existenz des Apoaconitins und die Anschauungen über die Hydrolyse des Aconitins. DUNSTAN's Apoaconitin war nichts anderes als unverändertes Aconitin, und stimmen die von WRIGHT und DUNSTAN für dasselbe gefundenen Zahlen auf die Aconitinformel $C_{34}H_{47}NO_{11}$ von Vf. u. BECK. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2537—39. 28/10. [1/10.] Frankfurt a. M. Chem. Lab. d. phys. Vereins.) WACHTER.

Julius Trapp, *Nachtrag zu meiner Notiz über „Oleum aeth. Ledi palustris.* (S. 790.) Die Differenzen in der Ausbeute des Öles u. seines Gehaltes an Campher liegen hauptsächlich an der Zeit des Einsammelns; vielleicht ist auch die Bodenbeschaffenheit des Fundortes von Bedeutung. Man erzielt die beste Ausbeute an campherreichem Öl, wenn man die Pflanze während oder kurz nach der Blüte destilliert. (Pharm. Z. f. Rufsland **34**. 661—62. 15/10.) v. SODEN.

A. Hilger u. C. Mai, *Über das Verhalten des Farbstoffes der Kermesbeere (Phytolacca decandra L.) gegen Halogene.* Cl u. Br entfärben Kermesbeersaft momentan unter Abscheidung lichtbräunlicher Flocken, welche ausgewaschen und getrocknet ein gelblichgraues Pulver bilden, Cl bezw. Br enthalten, frei von N sind u. das Verhalten einer Alkohols. zeigen. Jod wirkt erst nach Tagen sehr wenig ein. Der Farbstoff der roten Weintrauben und der Heidelbeere wird auch durch Jod entfärbt und flockig ausgeschieden. Da Chlorophyllsgg. sich gegen die Halogene ebenso verhalten, so scheinen jene Farbstoffe Abkömmlinge des Chlorophylls zu sein, aus dem sie beim Reifungsprozefs entstehen. Vff. stellten die Chlorausscheidung des Kermesbeersaftes in gröfserem Mafsstabe dar, indem sie eine 10%ige Natronlauge unter Eiskühlung mit Cl sättigten u. in diese Lsg. den mit HCl versetzten Saft unter Umrühren eingossen. Die entstehenden weifsen Flocken ergaben ausgewaschen und getrocknet 5—6 g Ausbeute aus 8 kg Saft. Das amorphe, gelblichgraue Pulver ist unl. in W. u. Ä., zl. in w. A. (in der Kälte in Flocken wieder ausfallend); wl. in Aceton, Bzl., Chlf. u. Lg. Die Lsg. in Kalilauge bräunt sich beim Stehen, beim Kochen wird Chlf. abgeschieden. Einige Tropfen Anilin erzeugen in der kochenden alk. Lsg. Geruch nach Isonitril. Durch trockenes HCl ist die S. in abs. alkoh. Lsg. esterificierbar. Leichte Acetylierbarkeit u. Benzoylierbarkeit deuten auf das Vorhandensein von Hydroxylgruppen. Die dabei entstehenden Verbb. sind durch Kochen mit verd. Natronlauge leicht verseifbar. Verd. Salpeters. löst den Körper unter Entw. nitroser Gase. W. fällt aus der Lsg. das Prod. der Rk. als gelbliche Flocken. Der ursprüngliche Farbstoff ist aus dem Halogenderivat nicht wieder herzustellen. — Fügt man zu 5 ccm reinen Rotweines 10 Tropfen einer 5%igen Lsg. von KJ, so giebt das trübe Gemisch nach dem Filtrieren mit überschüssiger Natriumthiosulfatlsg. eine farblose Fl. Bei Ggw. von Kermesbeersaft färbt sich dieselbe rot, was auch durch Schwefels. nicht beseitigt wird. Rotweinfarbstoff ist vorhanden, wenn 5 ccm des Weines mit 2 Tropfen verd. Essigs. u. 0,5 g Zinkstaub nach 10 Minuten entfärbt sind, und sich beim Stehen an der Luft die Fl. von oben her violett färbt. Heidelbeersaft verhält sich ebenso. Kermesbeersaft liefert ein unveränderliches gelbes Filtrat. — Vff. erhielten in einem Falle aus einer alkoh., des Farbstoffes beraubten Lsg. ein bei 165° schmelzendes Kohlenhydrat, als farblose seidenglänzende Nadeln; in wss. Lsg. optisch inaktiv; Geschmack schwach süfs; schwer vergärbar. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u.

ihre Bez. z. Hyg. etc. **2**. 343—46. Oktober. München. Pharm. Inst. u. Labor. f. angew. Chemie d. Kgl. Univ.) HAEFCKE.

W. Nacken, *Zur chemischen Charakteristik des Heidelbeersaftes und seiner Gärungsprodukte.* A. Saft der Heidelbeere. Der Farbstoff wurde nach drei verschiedenen Methoden isoliert, am bequemsten kam Vf. zum Ziel durch Versetzen des mit Natronlauge nahezu neutralisierten Saftes mit reinem Hautpulver (150 gr auf je 5 l Saft). Nach zweitägigem Stehen hat das Hautpulver allen Farbstoff auf sich niedergeschlagen. Man filtriert, saugt ab, wäscht aus mit W., behandelt bei gewöhnlicher Temp. mit verd. HCl, wobei der Farbstoff rot in Lsg. geht, und versetzt bis zur schwach sauren Rk. mit verd. Sodalsg. Der Farbstoff bildet feucht eine indigoblaue Paste, trocken eine blauschwarze, rötlich schillernde M., die ein schwarzes Pulver liefert. Er ist l. in Mineral- u. org. SS., unl. in W., A., Chlf., Ä., Bzl., die schwach saure Lsg. färbt sich mit Fe_2Cl_6 dunkelrotbraun, mit $CuSO_4$ u. mit $ZnCl_2$ violett, mit Bleiacetat indigoblau. FEHLING'sche Lsg. wird in der Siedehitze von dem Farbstoff reduziert. Durch konz. Schwefels. wird derselbe zers., die schmutzig karmoisinrote Lsg. scheidet bei Eingießen in W. ebenso gefärbte Flocken ab, die bei der Analyse 56,69% C; 4,61% H; 38,70% O lieferten ($C_{14}H_{14}O_7$). Der ursprüngl. Farbstoff ist leicht oxydierbar unter Gelbfärbung. Salpeters. oxydiert zu Pikrins. u. Oxals. — Der Farbstoff zers. sich schon beim Stehen. Beim Kochen einer sauren Lsg. wurden 4,9% CO_2 entwickelt, was vielleicht auf das Vorhandensein von Carbonylgruppen schließen läßt. Die zurückbleibende Fl. reduzierte nach dem Entfärben u. Neutralisieren FEHLING'sche Lsg. — Das Verhalten des Farbstoffes gegen Alkalien, sowohl ätz- als auch kohlens. Alkalien, durch welche er aus den sauren Lsgg. ausgefällt wird, zeigten den sauren Charakter. Leicht durchzuführende Acetylierung läßt auf das Vorhandensein von Hydroxylgruppen schließen. Die Analyse des Farbstoffes ergab 53,33% C; 5,39% H; 41,28% O; ($C_{10}H_{12}O_8$). — Durch quantitative Bestimmung des Farbstoffes in einem Wein wurde nachgewiesen, daß nur noch die Hälfte des im frischen Saft enthaltenen vorhanden war; augenscheinlich wird derselbe also schon durch die Gärung zers. — Verhalten des Farbstoffes gegen Halogene. Durch anhaltendes Einleiten von Cl in Saft wurde eine gelbliche Flocken bildende Verb. erhalten (trocken hellgrau amorph); wl. in W. ll. in A., unl. in Ä., Chlf., Bzl.; zeigte Säurecharakter, reduzierte FEHLING'sche Lsg. und enthielt 24,77% Cl. Der Körper ließ sich esterificieren u. benzoylieren. — Der Gerbstoff des Saftes wurde durch Ausschütteln mit einem Gemisch von 3 Vol. Essigäther u. 1 Vol. Ä. als braune, in W., A. und Ä. l. M. erhalten. Derselbe ist ein Glukosid, welches neben Zucker ein der Gruppe der o-Dioxyverbb. angehörendes Spaltungsprod. liefert. — Die Unters. der Säuren des Saftes ergab Abwesenheit von Weins. u. Oxals. u. Ggw. von Citronens. und Äpfels. in größeren Mengen. — Von den Kohlenhydraten des Saftes wurden Glucosen, Pentosen, Inosit nachgewiesen.

B. Das Produkt der Gärung. Die Bestimmung der AA. und Ester ergab die Anwesenheit von Aldehyd, Caprins., Propions., Baldrians. und Butters., woraus neben freiem Aldehyd und Äthylalkohol auf Vorhandensein der AA. oder Ester dieser SS. zu schließen ist. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **2**. 350—61. München. Pharm. Inst. u. Lab. f. angew. Chem. d. Kgl. Univ.) HAEFCKE.

Pharmazeutische Chemie.

R. Boehm, *Das südamerikanische Pfeilgift Curare in chemischer und pharmakologischer Beziehung. I. Teil. Das Tubocurare.* Das Curare des Handels kommt in drei verschiedenen Verpackungen vor: 1. in Bambusröhren, das Tubocurare, 2. in Flaschenkürbissen, das Calebassencurare, 3. in kleinen Töpfen von unge-

branntem, grauem Thon, das Topfcurare. Die verschiedenen Sorten rühren aus verschiedenen Distrikten her u. unterscheiden sich untereinander in ihren chemischen Bestandteilen wesentlich.

Das Tubocurare, häufig Paracurare genannt, welches Gegenstand dieser Unters. ist, ist das jetzt nur noch im Handel befindliche u. stammt aus der brasilianischen Provinz Amazonas. Die Droge wird in 25 cm langen Bambusröhren von 275—350 g Gewicht, wovon ca. 70 g Emballage sind, verkauft, ist eine dunkelbraune M., welche wohl ausgebildete Krystalle bis zu 2 cm Länge, die in den anderen Curaresorten nicht vorkommen, einschliefst, besitzt einen Feuchtigkeitsgehalt von ca. 11—15%, ist zu ca. 85% in W. oder verd. A. l., swl. in starkem A., Ä., Bzl., Toluol u. Chlf., unl. in Petroläther. Die Wirksamkeit der einzelnen Präparate ist gering und sehr verschieden, in einem Falle war die letale Dosis beim 1 kg schweren Kaninchen 0,006 g, in einem anderen (Durchschnitt von 17 Tubos) 0,01—0,012 g.

Die Asche (12,3%) bestand aufser aus etwas Kiesels. aus 2,79% SO_3, 5,87% HCl, 5,61% P_2O_5, 25,32% CO_2, 38,30% K_2O, 0,97% Na_2O, 13,63% CaO, 6,32% MgO, 1,18% $Fe_2(PO_4)_2$. Die wss. Lsg. des Tubocurare reagiert sauer, schmeckt bitter, ist frisch filtriert klar, setzt aber schon nach 24 Stdn. Flocken ab, deren Abscheidung selbst nach einem Jahre noch nicht aufhört.

Konz. Salpeters. erzeugt Nd. und Rotfärbung, der Nd. ist l. in W. Metaphosphors. fällt einen weifsen, voluminösen Nd. Ammoniak, Kalilauge und Natronlauge geben gallertige Ndd., die sich im Überschusse des Alkalis ganz, des Ammoniaks teilweise auflösen. Es fällen ferner Jod- u. Bromkalium, Chlorcalcium, Kaliumnitrat, Natriumdiphosphat, Bleiessig und die Alkaloidreagenzien, nicht Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium, Ammoniumnitrat, Natriumsulfat. Kupferoxydhydrat wird in alk. Lsg. gehalten und beim Erwärmen reduziert.

Zur Reindarstellung der wirksamen Base, welche durch stundenlanges Kochen mit verd. Schwefels. nicht zerstört wird, war es nötig, das Curin zu entfernen. Dies geschah entweder durch Ausfällen mit Ammoniak aus der wss. Lsg. oder durch Extraktion mit Ä. aus der Lsg. des Curare in 50%ig. A. Die so curinfrei gemachten Lsgg. wurden zum dünnen Sirup eingedampft, aus welchem sich Krystalle, die teils aus Kalk- und Magnesiumsalzen organischer SS. bestehen, teils mit den „Einschlufskrystallen" (s. u.) identisch sind, ausscheiden. Die von diesen Krystallen möglichst befreite M. wird in A. gel. u. mit alkoh. Sublimatlsg. versetzt; es entsteht ein gelber Nd., welcher die wirksame Base, das Tubocurarin, enthält. Dieses wird in Alkohol suspendiert mit Schwefelwasserstoff zersetzt; durch Ä. wird die Base gefällt. Die Mutterlaugen des Sublimatnd. waren alkaloidfrei, enthielten Bernsteins. und einen Zucker, welcher ein bei 195—197° schm. Glucosazon lieferte.

1. Das Curin scheidet sich beim raschen Verdunsten aus seinen Lsgg. amorph, beim langsamen Verdunsten (am besten aus Bzl.) in weifsen, vierseitigen Prismen, aus. Dieselben sind swl. in absol. A., Methylalkohol, Bzl., ll. in verd. A. und Chlf. *F.* 212° für das aus Methylalkohol krystallisierte *Curin*; aus Alkohol krystallisiertes, Krystallalkohol enthaltendes schm. bei 159—163°, aus Bzl. Krystallbenzol enthaltendes bei 161°. Die Lsgg. in verd. SS. schmecken anfangs süfs, dann bitter. Die schwefelsaure Lsg. dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach links. Rkk.: Eine Spur Curin giebt mit einem Tropfen Vanadinschwefels. eine kohlschwarze Farbe, die nach 10—15 Min. in eine hell zwiebelrote übergeht. Konz. Salpeters. giebt dunkelbraune Färbung. Es fällen: Metaphosphorsäure weifs, voluminösen Nd., Goldchlorid fleischfarben, Platinchlorid gelblichweifse, amorphe Ndd.; Jodkaliumjodquecksilber, Jodwismutjodquecksilber, Phosphorwolframs., Phosphormolybdäns., Ferrocyankalium, Gerbs. voluminöse Ndd., Pikrins. gelben Nd., Millon's Reagens weifsen Nd. ohne Rotfärbung beim Erwärmen, Rhodankalium weifsen, Jodjodkaliumlsg. braunen, Jod-

kalium weifsen, voluminösen, im Überschufs nur beim Erwärmen l. Nd. Bromkalium einen auch beim Erwärmen im Überschusse unlösl. Nd.; Chlorcalcium weifsen Nd.; Chlorkalk unter Braunfärbung weifsen Nd.; Alkaliphosphat starken, weifsen Nd.; Sublimat verursacht Trübung. Alkalichloride, Alkalisulfate, Eisenchlorid, Kupfersulfat, Silbernitrat fällen nicht. Curin hält Kupferoxydhydrat in alk. Lsg. u. reduziert es schwach beim Erwärmen; ebenso reduziert es ammoniakal. Silberlsg. Es besitzt die Formel $C_{18}H_{19}NO_3$ und bildet ein amorphes, gelbes *Platinsalz*, $(C_{18}H_{19}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$, welches in W. und A. unl. ist, ein amorphes *Goldsalz*, $C_{18}H_{19}NO_3.HCl.AuCl_3$; ein krystallisiertes Methyljodid, $C_{18}H_{19}NO_3.CH_3J$, vom F. 252—253°, ist also eine tertiäre Base. Die aus dem Jodid mit Silberoxyd dargestellte Ammoniumbase ist amorph, ll. in W., A., Methylalkohol, unl. in Ä. und giebt dieselben Rkk. wie Curin. Die Ammoniumbase bewirkt ebenso wie das Jodid die typische Nervenendlähmung des Curare und wirkt viel stärker auf Warmblüter (für 1 kg Kaninchen ist 1 mg tödliche Dosis) als auf Kaltblüter. Sie ist dem Tubocurarin sehr ähnlich.

Mit Hilfe der ZEISEL'schen Methode liefs sich im Curin eine Methoxylgruppe nachweisen, ferner wurde ein Methyläther dargestellt. Derselbe bildet beim Unterschichten mit konz. Schwefelsäure in nicht zu verd. Lsg. eine prachtvoll violettrote Zone. Durch schm. Kali entstehen Aminbasen und Protokatechusäure. Die Dest. mit Zinkstaub gab Trimethylamin und Prodd., welche die Existenz eines oxymethylierten Chinolinkernes im Curin wahrscheinlich machen. Durch Oxydation mit Chromsäure oder Permanganat entstehen amorphe, braune Körper, welche die Nervenendwirkung des Curarins besitzen, während das Curin diese Wirkung nicht hat.

2. Das Tubocurarin wird durch mehrmaliges Lösen in A. und Fällen mit Ä. gereinigt. Die letale Dosis für 1 kg Kaninchen ist 1 mg. Ausbeute: 9,2—11,8% Tubocurarin aus Tubocurare. Es ist nicht identisch mit dem Calebassencurarin, dessen Wirksamkeit dreimal so grofs ist. Die Rkk. des *Tubocurarins* sind denen des Curins sehr ähnlich, auch die mit Vanadinschwefels. ist dieselbe. Hingegen fällen Alkaliphosphate nicht. Aus dem *Platinsalz*, $(C_{19}H_{21}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$, berechnet sich die Formel des Tubocurarins als $C_{19}H_{21}NO_4$. Es besitzt eine Methoxylgruppe und ist eine quaternäre Base, vielleicht die Methylammoniumbase des Curins + O.

3. Die Einschlufskrystalle erwiesen sich als Quercit. (Abh. K. Sächs. Ges. Wiss. **22**. 201—38. 20/9. [29/6.] Leipzig. Sep. v. Vf.) SIEGFRIED.

G. u. R. Fritz, *Identitätsreaktionen und Beschreibung einiger neuer Präparate.* (Forts. v. S. 798.) *Aether puriss. pro narcosi* MERK. D. 0,722. Indifferent gegen KOH. Überschichtet man einige Kubikzentimeter 10%ig. $FeSO_4$-Lsg. mit dem Ä. und läfst dann einige Tropfen NaOH-Lauge zufliefsen, so darf innerhalb 1 Minute keine Braunfärbung auftreten. 20 g Ä., mit etwas Wasserzusatz verdunstet, müssen einen geruchlosen, Lackmuspapier nicht verändernden Rückstand hinterlassen.

Analgen, o-Äthoxyanamonobenzoylamidochinolin, $C_9H_6OC_2H_5NHCOC_6H_5N$ (DAHL, Barmen). Weifses, geschmack- und geruchloses, in W. unl., in h. A. ll., in k. A. swl. Pulver, welches mit verd. SS. gelb wird. F. 206—208°. Setzt man zu Lsg. von 1 g Analgen in 20 g 5%ig. sd. H_2SO_4 10—15 ccm NaCl-Lösung (10%ig.), so scheidet sich beim Erkalten das HCl-Salz fast quantitativ aus.

Bromalin, Bromäthylformin, $C_6H_{12}N_4C_2H_5Br$ (MERK). Weifses, in W. sll. Pulver, F. ca. 200° (Zers.), giebt beim Erwärmen mit Na_2CO_3 Formaldehyd, mit $AgNO_3$ in wss. Lsg. AgBr. — *Chloralose, Anhydroglucochloral*, $C_8H_{11}Cl_3O_6$. Farblose, bittere Nadeln, wl. in k. W., ll. in h. W. u. A. Mit verd. Mineralss. Spaltung (Chloralgeruch).

Crystallose, leicht lösliches Saccharin (HEYDEN). Wss. Lsg. giebt mit HCl weifsen Nd. von Saccharin.

Ferropyrin, Antipyrin. c. ferro, $C_{11}H_{12}N_2O_2.Fe_2Cl_6$ (KNOLL & Co.). 1 g, in 8 g k. W. gel., scheidet beim Kochen Krystallblättchen aus vom F. 220—225°. Eine 1%ig.

Ferropyrinlsg. muſs klar sein und giebt mit NH_3 Nd. von $Fe_2(OH)_6$; das Filtrat u. Waschwasser davon, auf 5 ccm eingedampft, mit 30 ccm NaOH-Lauge (30%ig.) versetzt und dreimal warm mit je 10 ccm Bzl. ausgeschüttelt, muſs nach Verdunsten das Bzl. 0,69 Antipyrin, F. 113°, zurücklassen.

Gallanol, Gallussäureanilid, $C_6H_5NH.CO.C_6H_2(OH)_3$ (MERK). Fast weiſse Krystallblättchen, l. in h. W., Ä., A., unl. in Bzn. u. Chlf.; F. ca. 205°. Wss. Lsg. giebt mit $FeCl_3$ grünschwarze, mit NaOH braunrote Fällung.

Gallobromol, Dibromgallussäure, $C_6Br_2(OH)_3COOH$ (MERK). Weiſse Nädelchen, ll. in h. W., A., Ä., F. 140—145°. Mit $FeCl_3$ schwarzblaue Färbung. Färbt die Flamme grün.

Guajakol. absolut. (flüssig), $C_6H_4.OH.OCH_3$, unrein (HEYDEN). D. mindestens 1,12. Mit gleichem Volum konz. NaOH-Lauge sofortiges Erstarren (Na-Salz). In Kältemischung auf Zusatz eines Guajakolkrystalles Erstarrung.

Guajakol. puriss. crystall., $C_6H_4.OH.OCH_3$ (HEYDEN). Farblose Krystalle, aromatisch riechend, F. 31—32°, E. 27—28°, K. 205° (unc.), l. in W. 1 : 50, ll. in A., Ä., fetten Ölen etc. Überschmolzenes Guajakol D^{18}. 1,137 mindestens.

Hämogallol (MERK). Rotbraunes, geruch- u. geschmackloses Pulver, unl. in. W., A., Ä.; der äth. Auszug darf keinen Rückstand, welcher mit $AgNO_3$ eine Rk. giebt, hinterlassen (Pyrogallol).

Hämol (MERK). Schwarzbraunes, adstringierend schmeckendes Pulver, in W. teilweise l.; wird aus wss. Lsg. mit NaCl gefällt, Fällung ist in verd. NH_3 ll.

Hydrastinin hydrochloric., $C_{11}H_{11}NO_2.HCl$ (MERK). Schwach gelbes, in W. l. Salz, Lsg. zeigt blaue Fluoreszenz. Lsg. von 0,2 g in 6 g W. giebt mit 6 Tropfen NaOH-Lauge vorübergehend milchweiſse, beim Umschütteln wieder verschwindende Färbung; aus der klaren Lsg. krystallisiert dann beim Schütteln Hydrastinin rein weiſs aus; Mutterlauge farblos.

Jodol, Tetrajodpyrrol, C_4J_4NH (KALLE & Co.). Gelbliches, geruch- u. geschmackloses Pulver, in W. fast unl., ll. in A., Ä., Bzl. etc., l. in fetten Ölen, l. mit grüner Farbe in schwach erwärmter H_2SO_4 bei 140—150° Jodabscheidung. Jodol wird aus verd. NaOH-Lauge durch CO_2 gefällt, mit Zn- u. NaOH-Lauge tritt Reduktion zu Pyrrol und JNa ein.

Neurodin, Acetyloxyphenylurethan, $C_6H_4OHN{<}\begin{matrix}COCH_3\\COOC_2H_5\end{matrix}$ (MERK). Geruchloses Krystallpulver, swl. in k., l. in h. W., ll. in sd. A. Neurodin, in k., konz. H_2SO_4 gelöst und zum Sieden erhitzt, dann in k. W. gegossen, giebt mit $FeCl_3$ oder Chlorkalklsg. violette Färbung.

Saccharin, o-Sulfaminbenzoësäureanhydrid, $C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}{>}NH$ (HEYDEN). Weiſses, sehr süſses Pulver, wl. in k. W., l. in h. W., A., Ä.; F. 224°. 1 g Saccharin, mit 10 ccm H_2SO_4 (71%) 3 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt u. dann mit 10 ccm W. verdünnt, darf auch nach eintägigem Stehen keinen Nd. (p-Sulfaminbenzoësäure) absondern.

Scopolamin. hydrobrom., $C_{17}H_{21}NO_4.HBr$ (MERK). Farblose Krystalle, in W. u. A. l., in Ä. u. Chlf. wl., F. ca. 190°, über H_2SO_4 getrocknet (Abnahme 12,3%). 0,01 g geben, mit 5 Tropfen rauch. HNO_3 eingedampft, schwach gelblichen Rückstand, der mit alkoh. KOH sich violett färbt.

Sparteïn. sulfuric., $C_{15}H_{26}N_2.H_2SO_4 + aq.$ (MERK). Farblose Krystalle, in 2 Tln. W. und 5 Tln. A. ll., in HNO_3 und H_2SO_4 ohne Färbung l.; letztere Lsg. giebt mit etwas $K_2Cr_2O_7$ grüne Färbung. Wss. Lsg. giebt mit Ba-Salzen weiſsen, in HNO_3 unl. Nd. 0,1 g, mit 20 Tropfen Chlf. und 5 Tropfen alkoh. KOH erhitzt, darf keinen widerlichen Geruch erzeugen.

Thermodin, *p-Äthoxyphenylacetylurethan* (MERK). Geruch- u. farbloses Krystallpulver, swl. in k., wl. in h. W., ll. in A. Die in W. gegossene, gekochte Lsg. von 0,1 g Thermodin in 2 ccm konz. H_2SO_4 giebt, filtriert, mit 3 Tropfen CrO_3-Lsg. ($^1/_{20}$) oder $FeCl_3$ oder Chlorkalklsg., rubinrote Färbung.

Uropherin benzoic., *Theobrominlithium-Lithiumbenzoat*, $C_7H_7N_4O_2Li\text{-}C_6H_5COOLi$ (MERK). Muſs 0,92 g Theobromin geben; Prüfung wie Diuretin (Ph. G. III.).

Uropherin. salicylic., $C_7H_7N_4O_2Li\text{-}C_6H_4(OH)COOLi$ (MERK). Muſs 0,88 g Theobromin geben; Prüfung wie Diuretin. (Pharm. Post **28**. 433—34. 22/9. 445. 29/9. 457—59. 6/10. Wien.) v. SODEN.

O. Strobel, *Zur Unterscheidung von Antipyrin, Phenacetin und Antifebrin* läſst man $ZnCl_2$ auf die genannten Prodd. einwirken u. untersucht die beim Einschmelzen entstehenden Dämpfe. Antifebrin entwickelt Essigs. u. ein aromatisches Prinzip, die Dämpfe färben Holzschliffpapier gelb. Phenacetin gibt auch saure Dämpfe u. gelbes Papier, jedoch keinen aromatischen Geruch; Schmelze rötlichgelb. Antipyrinschmelze ist rotgelb mit grüner Fluoreszenz, deren Dämpfe nach NH_2CH_3 riechen und Holzspan kirschrot färben. *Salipyrin* zers. sich in C_6H_5OH und Antipyrin. *Migränin* verhält sich wie Antipyrin; *Antinervin* wie Antifebrin. *Salol*-Schmelze ist rotbraun, die Dämpfe färben Holz grün u. mit $FeCl_3$ tingiertes Papier schmutziggrün, welche Farbe mit W. violett wird. *Sulfonal* entwickelt Merkaptangeruch. (Pharm. Wochenschrift; Pharm. Post **28**. 434. 22/9.) v. SODEN.

Julius Altschul, *Über Additionsprodukte der Fettkörper mit Schwefel.* (Beiträge zur chemischen Natur der Schwefelbalsame. — Seifen mit chemisch gebundenen S:Thiosapole). Der seit Jahrhunderten bekannte Bals. sulfuris ist eine Auflösung von S in fetten Ölen, welche, je nach den verschiedenen Vorschriften, bei Temperaturen von 120—160° oder über 200° hergestellt wurde. Durch Lösen von S in Leinöl bei 120—140° gewinnt man das Ol. lini sulfurat. Während nun die Arbeiten verschiedener Forscher wohl festgestellt haben, daſs bei hohen Temperaturen über 200° der S unter H_2S-Entw. substituierend auf fette Öle einwirkt, ist über die Einw. des S auf fette Öle bei Temperaturen unter 200° in chemischer Hinsicht kaum etwas bekannt, und hielt man im allgemeinen den Prozeſs für eine einfache Lsg. von S. Vfs. Unterss. vor einigen Jahren (1892) ergaben, daſs nur Fette mit ungesättigten Fettss., bezw. die ungesättigten Fettss. selbst, befähigt sind, S in reichlichen Mengen bei 120—160° unter Bildung von Additionsprodd. zu lösen; bei höherer Temperatur (200° u. darüber) findet dann Substitution statt. Wenn man diese Additionsprodukte der Fette bei niedriger Temperatur verseift, so gewinnt man lösliche, S-haltige Seifen, die *Thiosapole* (DRP. 71 190, RIEDEL), welche infolge leichter Abspaltung des additionell gebundenen S, und wegen ihrer durch die Seife bedingten löslichen Form eine intensive Wirkung auf die Haut ausüben u. den alten Schwefelbalsamen sehr ähneln. Wieviel S von den verschiedenen fetten Ölen additionell gebunden wird, bedarf weiterer Unterss. Freie Ölsäure, technisch rein (100 Tln.), mit 12 Tln. S einige Stunden auf 140° erhitzt, bis eine Probe beim Erkalten klar bleibt, nimmt das theoretische Quantum S ($C_{18}H_{34}O_2 + S$) auf; der nicht gebundene, sondern nur gelöste S der Schmelze scheidet sich beim Vermischen der Schwefelölsäure mit A. aus u. kann direkt bestimmt werden. (Pharm. Centr.-H. **36**. 605—12. 24/10. Dresden.) v. SODEN.

Oswald Hesse, *Die Chemie des Rhabarbers.* Fein pulverisierter Rhabarber (Chinesischer) wurde mit dem fünffachen Gewicht Ä. 10 Tage digeriert, der äth. Extrakt destilliert u. mit dem destillierten Ä. der Rückstand noch mehrmals behandelt. Der Ätherextrakt nahm beim Abkühlen krystallinische Struktur an. Bei Behandlung mit 80%ig. A. bildete sich eine dunkelbraune Lsg. erhalten, u. ein krystallinisches Pulver blieb zurück. Aus der Lsg. wurde beim Abdampfen ein amorpher Rückstand in

welchem sich heller gefärbte Krystalle befanden. Durch mehrfache Wiederholung der Behandlung mit verd. A. wurde eine einen vollständig amorphen Rückstand hinterlassende Lsg. erhalten. Dieser Rückstand enthält die wirksame Substanz des Rhabarbers. Derselbe war harzig und wurde daher nicht untersucht, das erhaltene Krystallpulver bestand aus einem Gemisch von Chrysophansäure, Emodin und einer neuen Substanz *Rheïn*. — 1. Chrysophansäure. Durch Behandlung des kryst. Pulvers mit einer verd. Lösung von K_2CO_3 bei 40° C. wurde eine Lsg. u. ein Rückstand erhalten; letzterer ergab beim Umkrystallisieren aus Eg. Krystalle, F. 178°, nicht hygroskopisch. Beim Behandeln mit HJ (1,7) wird aus der Chrysophansäure kein Alkyljodid gebildet, aber es findet Reduktion zu *Chrysophanhydroanthron* statt, welches sich in alk. Fl. mit weinroter Farbe löst.

2. Emodin. Dasselbe wird zusammen mit dem Rheïn in Kaliumcarbonat gelöst, durch Ansäuern und Ausschütteln mit Ä. aus der Lösung isoliert und durch Kochen mit Toluol gelöst, während Rheïn zurückbleibt. Die beim Abkühlen der Toluollsg. sich ausscheidenden Krystalle werden aus Eg. umkrystallisiert und in orangefarbenen Prismen, $C_{15}H_{10}O_5 + H_2O$, erhalten. Das wasserfreie Prod. schmolz bei 250° C., l. in wss. Lsg. von Kalium- oder Natriumcarbonat mit roter Farbe, die alkoh. Lsg. des Emodins reagiert sauer. Durch Behandlung mit HJ findet keine Abspaltung von Alkyljodid, sondern Reduktion zu Chrysophanoxyhydroanthron, $C_{15}H_{12}O_4$, E. 230—240°, statt.

3. Rheïn. Das Rheïn bleibt beim Behandeln des Gemisches von Emodin und Rheïn unl. zurück, wurde aus Eg. in mikroskopischen, gelben Nadeln erhalten, schm. über 280° unter Zers., unl. in W., alkoh. Lsg. reagiert sauer. Eine Lsg. von Rheïn in K_2CO_3 giebt beim Vermischen mit festem K_2CO_3 eine amorphe, rote M., eine Verb. von Rheïn mit Kali. Bei Zusatz von HCl zu einer Lösung von Rheïn in kaust. Alkali wird das Rheïn in kolloidaler Form gefällt, welche beim Kochen wieder krystallinisch wird. Beim Erhitzen mit HJ findet Reduktion statt, wahrscheinlich bildet sich *Chrysophandioxyhydroanthron*. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 85° entsteht ein Acetylprod. $C_{15}H_8(C_2H_3O)O_6$, gelbe Krystallnadeln, welche beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 190° *Diacetylrheïn*, $C_{15}H_8(C_7H_3O)_2O_6$, bilden, grüngelbe Nadeln, F. 236°. Vf. glaubt, daſs sich auch ein Tetraacetylderivat darstellen lassen werde, u. daſs dann die drei isolierten Verbb. durch folgende Formeln dargestellt werden können:

Chrysophansäure,	$C_{15}H_8O_2(OH)_2$
Emodin,	$C_{15}H_7O_2(OH)_3$
Rheïn,	$C_{15}H_6O_2(OH)_4$.

Diese Verbb. werden sich alle von einer unbekannten Verbb. durch Oxydation ableiten. (Pharm. J. Transact. **55**. 325—27. 19/10.) Hesse.

A. Tschirch, *Untersuchungen über die Sekrete*. 16. **Mjöen**, *Beiträge zur mikroskopischen Kenntnis des Opiums*. Während in Kleinasien das Opium in der Weise gewonnen wird, daſs man einen Schnitt ringsum die Mohnkapsel macht und das ausfließende Opium abkratzt, wobei stets Fetzen der Fruchtschalenepidermis mit hineinkommen, schneidet man in Persien und Indien die Kapseln senkrecht an. Im letzteren Falle fließt der Milchsaft zu einem Tropfen am Ende des Schnittes zusammen und kann ohne Verletzung der Epidermis losgelöst werden. Beim Behandeln einer Opiumprobe mit wss. Chloralhydratlsg. (eventuell muſs schwach erwärmt werden) sind diese Fruchtwandreste leicht zu erkennen. Stärke, welche nur als Verfälschung vorkommt, wird mit etwas Jodlsg. u. Mikr. nachgewiesen. — Auf Grund der mkr. Unters. einer Anzahl der verschiedensten Opiumsorten wurde folgendes Resultat erhalten: Kleinasiatisches Opium hat ziemlich viel Fruchtwandreste und keine

Stärke, persisches O. hat keine Fruchtwandreste und viel Stärke, indisches und chinesisches O. haben keine Fruchtwandreste und keine Stärke. — (Ar. **233**. 533—40 25/9. [29/8.] Bern. Pharm. Univ.-Inst.) v. Soden.

Analytische Chemie.

Kaufmann, *Bestimmung des Harnstoffs in Blut und Geweben. Der Wert des Verfahrens von Gréhant.* Die Methode von Gréhant, welche auf der Zerlegung des Harnstoffs durch Quecksilbernitrit und Bestimmung der gebildeten Produkte, Stickstoff und Kohlens., beruht, ist nach Vf. mit gutem Erfolge zur Bestimmung des Harnstoffs im Blute verwendbar. Harns., Hippurs., Allantoin etc. werden gleichfalls durch Quecksilbernitrit zers., so daſs bei deren Ggw. die Methode nicht ganz genau ist. (Comptes rend. Soc. Biol. **1895**. 145. 2/3.; Centr.-Bl. f. Physiol. **9**. 458. 19/8.) Siegfried.

William H. Krug, *Die Bestimmung des Tannins durch Metalloxyde.* Es wurde versucht, den Gehalt eines Gerbstoffextraktes an Tannin ähnlich wie bei der Analyse durch Hautpulver dadurch zu bestimmen, daſs die Fl. mit unlösl. Metalloxyden geschüttelt und die Differenz der Trockensubstanz der Fl. vor und nach der Behandlung mit dem Metalloxyd als Tannin angesehen wurde. Bei der Anwendung von Zinkoxyd und Bleioxyd wurde zu langes Schütteln nötig, um die Absorption vollständig zu machen. Bei Anwendung von Magnesia gingen beträchtliche Mengen des Oxyds in die Lsg. u. verursachten dadurch beträchtliche Fehler. Am besten ist die Anwendung von Quecksilberoxyd, mit welchem man den Extrakt 4 Stunden schüttelt, um alles Tannin in unl. Form überzuführen. Die Verss. geben übereinstimmende Zahlen, auch wenn man die Dauer des Schüttelns und des Stehenlassens der Fl. variiert. Quecksilberoxyd geht nicht in Lösung. Man erkennt das Ende der Ausschüttelung daran, daſs das Quecksilberoxyd nicht mehr schnell zu Boden sinkt, und daſs die M. teilweise gelatiniert und schmutzigbraune Farbe annimmt. Trotzdem erfolgt die Filtration leicht. (J. Amer. Chem. Soc. **17**. 811—14. Oktober.) Bodländer.

Lyman F. Kebler, *Acidimetrische Bestimmung von Pflanzenalkaloiden. Eine Untersuchung von Indikatoren.* Es wurde geprüft, welche Indikatoren sich zum Messen des Überschusses der Säure eignen, mit denen bestimmte Mengen von Alkaloiden in Lsg. gebracht worden waren. Ganz unbrauchbar erwies sich Methylorange und die übliche Lackmustinktur. Am besten geeignet ist Hämatoxylin, dann folgt Rotholz und Kochenille. Für die Unterss. von Rohmaterialien, namentlich von Nux vomica und Belladonna, wurden zwei Methoden der Abscheidung der Alkaloide geprüft. Die gewichtsanalytischen Methoden geben immer zu hohe Zahlen u. müssen durch maſsanalytische Methoden der Bestimmung der Alkaloide kontrolliert werden. (J. Amer. Chem. Soc. **17**. 822—31. Oktober.) Bodländer.

Ed. Späth, *Zur Erkennung und Bestimmung eines Zusatzes von Neutralisationsmitteln im Bier.* Als Neutralisationsmittel für Bier dient hauptsächlich $NaHCO_3$, das bisher in geringen Mengen nicht sicher entdeckt werden konnte. Der Verdacht eines Zusatzes liegt stets dann vor, wenn das Bier viel Mineralbestandteile enthält (über 0,3%), der Säuregehalt ein geringer ist, und endlich die Asche beim Übergieſsen mit Säuren aufbraust. Normale Bierasche ist frei von Carbonaten. Über die Frage des Nachweises von Neutralisationsmitteln liegt bisher nur eine ausführliche Arbeit Stenner's vor (Diss. Erlangen 1892), welche Vf. auf Grund experimenteller Nachprüfung eingehend kritisiert u. als in mancher Beziehung mangelhaft bezeichnet. Stenner verfährt wie folgt: 100 ccm Bier werden mit frisch gefälltem, alkalifreiem $Pb(OH)_2$ versetzt, der Nd. nach 12 Stdn. abfiltriert, m. W. gewaschen, das mit

Essigsäure angesäuerte Filtrat durch H_2S entbleit; das Filtrat von PbS wird eingedunstet, verascht u. die Alkalinität der Asche ermittelt. Gleichzeitig wird in der auf gewöhnliche Weise hergestellten Asche P_2O_5 bestimmt, diese auf KH_2PO_4 berechnet (nur in dieser Form ist das Alkali in normaler Bierasche zugegen). Ergiebt sich aus der ersten Bestimmung gegenüber der zweiten ein Überschuſs an Alkali, so wird der Nachweis eines Zusatzes von alk. Neutralisationsmitteln als erbracht angesehen. STENNER's Verf. ist wenig expeditiv und glatt, der Hauptfehler beruht aber darauf, daſs in der Asche nicht nur die an P_2O_5-gebundene Alkalimenge, sondern auch die durch das Behandeln des Bieres mit $Pb(OH)_2$ aus den Phosphatverbb. ausgeschiedenen Mengen von CaO u. MgO, die sich in der Asche gleichfalls als Carbonate oder Oxyde finden, mit titriert werden. Folgendes Verf. Vf.'s lieferte dagegen recht brauchbare Resultate: 500 ccm entkohlensäuertes Bier werden mit 100 ccm 10%ig. NH_3 versetzt u. 12 Std. stehen gelassen. Danach wurde filtriert u. vom Filtrat zweimal je 60 ccm (= 50 ccm Bier) eingedampft, verascht und in der Asche P_2O_5 genauest bestimmt. 250 ccm des ammoniakal. Filtrats wurden direkt mit 25 ccm Bleiessig versetzt, das Ganze umgeschüttelt u. nach 5—6 Std. filtriert. 200 ccm des hellgelben klaren Filtrats wurden bis auf 30—40 ccm verdampft, dann mit W. verd. im Becherglas aufgekocht u. auf 200 ccm gebracht. 175 ccm der Fl. wurden, mit Essigsäure angesäuert, mit H_2S-Gas behandelt, PbS abfiltriert, das Filtrat durch CO_2 von H_2S u. 150 ccm der Fl. (113 ccm Bier entspr.) in der Pt-Schale zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde nach dem Trocknen im Trockenschranke verascht. Die weiſse Asche wurde mit h. W. aufgenommen, hierauf 15—20 Minuten lang CO_2 durchgeleitet, kurze Zeit zum Sd. erhitzt u. nach Zugabe einer gemessenen Menge 30—35 ccm $^1/_{10}$N.-H_2SO_4 und Einlegen einer Pt-Spirale ins Becherglas zur Verhinderung des Stoſsens $^1/_2$ Std. lang gekocht. Danach wurde mit $^1/_{10}$ N.-KOH u. Phenolphtalein als Indikator zurücktitriert. — Die gefundene Menge P_2O_5 wird auf KH_2PO_4 und daraus wieder die zum Neutralisieren des in der Asche vorhandenen Alkalicarbonats — aus dem bei der Abscheidung des P_2O_5 aus dem Kaliumphosphat mit Bleiessig gebildeten K-Acetats — nötige Menge $^1/_{10}$N.-S. berechnet. Ein gröſserer Verbrauch an $^1/_{10}$N.-S. für die Bierasche, als dem aus der P_2O_5 berechneten entspricht, weist auf zugesetzte Neutralisationsmittel hin. — 0,01 g P_2O_5 entspr. 0,0191 g KO_2PO_4 und erfordert 1,4 ccm $^1/_{10}$N.-S. Durch Multiplizieren der gefundenen Menge P_2O_5 mit 1,4 erhält man die für normale Bierasche nötige Menge in $^1/_{10}$N.-S. Der Mehrverbrauch an letzterer entspricht pro 1 ccm 0,008 38 $NaHCO_3$. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **2**. 303—12. [3/8* Bayreuth.] Erlangen.) HEFELMANN.

Rudolf Hefelmann, *Über die geeignetste Wägungsform des Kupferoxyduls bei der gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung.* Nach einem historischen Überblick über die verschiedenen Bestimmungsmethoden beschreibt Vf. das von ihm unter Anwendung einer GOOCH'schen Tiegels vereinfachte Vf. von FARNSTEINER der direkten Oxydation des Cu_2O durch Glühen im Luftstrome. Apparate. Der benutzte GOOCH-Tiegel (von HERÄUS, HANAU) faſst 25 ccm; oberer Durchmesser des Tiegels 32 mm, derjenige des Siebbodens 24 mm, der des Siebscheibchens zum Bedecken des Asbestpolsters 23 mm. Unterer Tiegelteil mit Siebboden ist durch einen 13 mm hohen leicht abnehmbaren Pt-Schuh (nicht perforiert) verschlieſsbar. Darst. des Asbestpolsters. Langfaseriger, zerzupfter, in 5 mm lange Stücke zerschnittener Asbest wird nach Auslese der gröbsten Stücke mit 10%iger NaOH-Lauge ausgekocht, wiederholt mit W. ausgewaschen, abgesaugt und mit Königsw. ausgekocht. Alsdann wird der Asbest wieder mit W. gewaschen, durch Aufschlämmen von gröberen Teilen befreit, auf einem WITT'schen Filter vollständig mit w. W. entsäuert, abgesaugt und im Pt-Tiegel geglüht. 2—2,5 g des geglühten Fasermaterials werden mit 1 Liter W. geschüttelt und zum Gebrauch zurückgestellt. — Zur Vorbereitung des Filtriertiegels

wird der vom Schuh befreite GOOCH-Tiegel in einen über einen Trichter gezogenen Gummiring gesetzt; der Trichter sitzt in einer Saugflasche. Man gießt nun 10 ccm der Asbestaufschwemmung in den Trichter, saugt anfangs langsam, dann stärker, nachdem man die Siebscheibe auf das gebildete Asbestpolster gelegt hat, ab u. saugt noch 2 Tiegelfüllungen durch das Polster nach. Der so präparierte Tiegel wird dann 5 Minuten im Trockenschrank getrocknet, 5 Minuten bei angesetztem Schuh geglüht und nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen.

Zuckerbestimmung. Das Cu_2O wird nach ALLIHN abgeschieden, durch den wie oben präparierten GOOCH-Tiegel filtriert, mit w. W. ausgewaschen und abgesaugt. Unter fortwährendem Absaugen wird der Tiegel mit dem Pt-Schuh versehen, wie oben getrocknet u. dann in schräger Lage offen anfangs 1 Minute mit kleiner, dann mit starker Bunsenflamme 5 Minuten geglüht etc. Die Oxydation ist infolge der feinen Verteilung des Cu_2O im Asbestpolster vollkommen, die Analysenresultate sind sehr genau. (Pharm. Centr.-H. **36**. 637—41. 7/11. [29/10.] Dresden öfftl. chem. Labor. des Vf.) v. SODEN.

Waller, *Über die Hübl'sche Chlorjodadditionsmethode und Vorschläge zu deren Verbesserung.* Es seien hier nur die wichtigsten Resultate der Arbeit hervorgehoben: Der Gang der Rk., welche sich bei der Ausführung der HÜBL'schen Methode vollzieht, ist folgender: Ein Teil des Jods wird zunächst vom Öl absorbiert und leitet damit die Rk. ein, nach welcher die Umsetzung des Quecksilberchlorids in Quecksilberjodid und freies Jod verläuft. Die im A. enthaltene Wassermenge verhindert jedoch, daſs das Chlor vollständig vom Öl absorbiert wird; es wird Salzs. gebildet, und Sauerstoff wird frei. Dieser wird ganz oder teilweise von den vom Jod oder Chlor noch nicht angegriffenen ungesättigten Fettss. absorbiert u. macht eine weitere Absorption von Chlor und Jod durch die Fettss. unmöglich. Die Menge der gebildeten freien S. variiert je nach dem Alter der Jodlsg. und nach der Menge der angewandten Sublimatlsg. — Die geringe Haltbarkeit der HÜBL'schen Lsg. ist eine Folge der Bildung freier Salzs., welche wiederum durch den Wassergehalt des A. veranlaſst wird. Diesen Wassergehalt kann man nun dadurch unschädlich machen, daſs man von vornherein der Lsg. rauchende HCl (D. 1,19) zusetzt. Ein Zusatz von 5% war zwar nicht genügend, um der Lsg. absolute Haltbarkeit zu verleihen, reicht jedoch aus, um dieselbe 1—2 Jahre brauchbar zu erhalten und die Bildung nachweisbarer Mengen freier SS. zu verhindern. (Chem.-Ztg. **19**. 1786—87. 2/10. 1831—32. 9/10. Stockholm.) MEYER.

P. Levin, *Über chemische Untersuchung der Pflanzenöle und der Butter.* Nach einem von SCHÖNVOGEL angegebenen Verf. (**94**. II. 716) soll sich eine Beimischung fremder Fette zu Butter leicht in der Weise erkennen lassen, daſs man 6 ccm einer gesättigten Boraxlsg. und 5 Tropfen der zu untersuchenden Butter bei Zimmertemperatur schüttelt oder bis zum Schmelzpunkte erwärmt. Butter, Rindertalg, eine Art Schafttalg u. Provenceröl geben keine Emulsion, alle anderen Tier- u. Pflanzenfette liefern eine solche. Bei der Prüfung dieses einfachen Verf. stellte sich aber heraus, daſs unzweifelhaft reine Naturbutter eine Emulsion mit Boraxlsg. lieferte, u. daſs bei der Bildung der letzteren nicht die Beimischung von Pflanzenfetten eine Rolle spielt, sondern ein gröſserer oder geringerer Grad freier S., die bekanntlich stets in der Butter vorkommt u. von dem Alter derselben abhängt. Das Ausbleiben einer Emulsion kann nur beweisen, daſs die betreffende Butter sehr frisch ist. Verss. mit verschiedenen Pflanzenölen bestätigten diese Thatsache, insofern mit steigendem Säuregrad derselben die Emulsion immer stärker wurde, während sie bei sehr geringem Säuregrade ganz ausblieb. Freie Fettss. geben mit Boraxlsg. keine Emulsion, aber starken Schaum. Setzt man dieselben dagegen Pflanzenölen oder Butter zu, so erzeugten sie Emulsion in verschiedenem Grade, und zwar gab Ölsäure die stärkste,

Stearinsäure die schwächste Emulsion. — Die von SCHÖNVOGEL angegebene Methode zur Butterunters., welche auf der Titration des Glycerins mit $KMnO_4$ in einer konz. Boraxlsg. beruht, ist ebenfalls zur Erkennung der Zus. der Butter untauglich, während die von SCHÖNVOGEL verworfene Rk. Baudouins auf Sesamöl mit Zucker und Salzs. bei richtiger Ausführung sehr sichere Resultate giebt. (Chem.-Ztg. **19**. 1832—33. 9/10. St. Petersburg. Städt. Lab.) MEYER.

Ed. v. Raumer, *Zur Beurteilung verdorbenen Butterfettes.* In Bayern galt bisher für die höchste zulässige Grenze des Säuregehaltes eines Butterfettes die Zahl 8° Burstyn. STOCKMEIER hatte 1889 gezeigt, dafs die Stärke der Ranzigkeit eines Fettes zwar nicht absolut durch die Höhe der Säurezahl festgestellt werden könnte, dafs jedoch Butterfette mit dem Säuregrad 8 unter allen Umständen bereits ekelerregenden ranzigen Geschmack zeigten. Diesen Behauptungen traten später BESANA, B. FISCHER u. O. SCHWEISSINGER auf das entschiedenste gegenüber, indem sie zeigten, dafs Butter mit weniger als 8° Burstyn stark ranzig sein könne, während solche mit 15 u. mehr Grad Burstyn unter Umständen einen unverdorbenen Geschmack u. Geruch besitzen könne. Als Vf. ein ranzig schmeckendes Butterfett mit nur 3° Burstyn auffand, glaubte er, durch Bestimmung der freien flüchtigen Fettss. Aufschlufs zu erhalten. Das Ergebnis dieser Methode war jedoch negativ; es wurden in den meisten Fällen überhaupt keine flüchtigen SS. aus 10 g Butterfett erhalten. Die Schuld an der Zunahme des Verkaufs ranziger Schmelzbutter (Schmalz oder Rindsschmalz in Bayern genannt) liegt nach Ansicht Vf.'s in dem Einschieben unzähliger Zwischenhändler zwischen den Produzenten u. Konsumenten. Schmelzbutter zeigte im allgemeinen niedrigeren Säuregrad als Butter (Streichbutter). (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **2**. 283—90. [2/8.* Bayreuth.] Erlangen.) HEFELMANN.

R. Sendtner, *Zur Beurteilung verdorbenen Butterfettes.* Nach einem Hinweis auf die Arbeiten von DUCLAUX, RITSERT und v. KLECKI legt Vf. zunächst Wert darauf, ranzig, d. h. kratzend schmeckende von talgig schmeckender Butter zu unterscheiden. Für beide Arten der Verderbnis bildet die Säurezahl und der Säuregrad BURSTYN kein objektives Mafs. Völlig verkehrt ist es nach Ansicht Vf.'s, Ranziditätsgrad mit Säuregrad zu identifizieren, was seiner Zeit STOCKMEIER u. neuerdings wieder OLAF SIEGISMUND gethan haben. Die Erfahrungen BESANA's, B. FISCHER's und O. SCHWEISSINGER's werden vollauf bestätigt. Ranzige Fette sind unbedingt als verdorben zu erachten, u. das Urteil über die Ranzigkeit des Geschmackes steht auch dem Sachverständigen zu, der jedoch das Urteil mehrerer Personen zu hören hat. Voraussetzung bleibt stets richtige Probeentnahme und schnellste Beförderung der Probe an die Untersuchungsstelle. Zu dem Säuregrad will Vf. keine bestimmte Stellung einnehmen, da noch Verss. an Menschen darüber fehlen, wo die Gesundheitsschädlichkeit anfängt. Für die Beurteilung des Verdorbenseins von Butter, bezw. Butterschmalz haben folgende Normen Geltung: 1. Talgig- und Ranzigwerden steht in keinem Verhältnis mit der Zunahme der freien Fettsäuren. Der Ausdruck „Ranziditätsgrad" ist daher durch Säuregrad zu ersetzen. — 2. Talgig und ranzig riechende und schmeckende Butter, bezw. Butterschmalz ist auch ohne Berücksichtigung des Säuregrades als verdorben zu bezeichnen. — 3. (Antrag BREMER) Auf Grund des Säuregrades allein kann Butter und Butterschmalz nicht als verdorben erklärt werden, solange nicht eine Gesundheitsschädlichkeit der freien Fettsäuren in nicht ranziger Butter nachgewiesen ist. — 4. Es ist dringend wünschenswert, dafs der Säuregrad in seiner Wirkung auf die Gesundheit eine experimentelle Bearbeitung fände. (Forsch.-Ber. über Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **2**. 290—98. [2/8.* Bayreuth.] München.) HEFELMANN.

R. Sendtner, *Erfahrungen auf dem Gebiete der Butteruntersuchung.* Eine Butterprobe, welche hintereinander von BREMER, SAMELSON und SOXHLET unter-

sucht und als mit Margarine gefälscht beanstandet wurde, ergab folgende analytische Werte:

	I.	II.	III.	IV.
REICHERT-MEISSL'sche Zahl	19,4	17,6	17,6	18,0
KÖTTSDORFER'sche Verseifungszahl . .	211,1	214,6	211,9	207,1
HÜBL'sche Jodzahl	44,6	45,7	45,7	45,7
Refraktometerzahl bei 40°	46,1	47,05	46,7	46,8.

I. ist die an die kgl. Untersuchungsanstalt München eingelieferte Probe, II. eine vom Produzenten der Butter selbst eingebrachte Probe, III. die aus dem bei der Verbutterung benutzten Rahm in der kgl. Untersuchungsanstalt bereitete Butter und IV. die im SOXHLET'schen Laboratorium hergestellte Butter aus einer unter amtlicher Kontrolle im Stalle des Produzenten entnommenen Probe Milch. Über die Reinheit aller vier Proben Butter kann somit kein Zweifel obwalten. Die Butter entstammte der Milch von 133 Melkkühen, vorzugsweise Holländer Rasse. Dieselben werden jahraus jahrein mit den Abfällen einer Maisstärkefabrik, täglich etwa 80 Zentner, mit etwas Heu und Stroh gefüttert. Der Mais wird in der Fabrik auf kaltem Wege unter Anwendung von SO_2-Dämpfen zur Verhinderung der Gärung verarbeitet. Die Trockensubstanz dieser Abfälle enthält 21% Protein, 12% Fett und 48% Kohlehydrate. Das Maisöl hat die REICHERT-MEISSL'sche Zahl 0,7, die Verseifungszahl 188—189 u. die Jodzahl 119—120. Bisher waren nur in vereinzelten Fällen bei einzelnen Kühen unter dem Einfluſs gewisser Futtermittel (Ölkuchen) Depressionen der REICHERT-MEISSL'schen Zahl und in zwei Fällen unter gleichen Bedingungen bei Fett aus Ziegenmilch, Verseifungszahlen aufserhalb der normalen Grenzen bemerkt worden. Vf. erklärt den mitgeteilten Ausnahmefall bei Butter aus Milch von 133 Kühen für höchst beachtenswert. Er erklärt, dafs zwar hierdurch der Standpunkt betr. der Beurteilung einer Verfälschung der Butter mit fremden Fetten im wesentlichen nicht verändert werde, geradesowenig wie bei der Milch, dafs es aber nunmehr geboten sei, die Ursachen von Ausnahmefällen durch eine Stallprobenanalyse darzulegen. Bei normaler Fütterungsweise werden solche Anomalien nie oder wohl nur selten auftreten, dagegen ist bei abnormem Futter, zu dem nach J. KÖNIG die Stärke- und Melassenschlempen gehören, gröfste Vorsicht geboten. (Forsch.-Ber. über Lebensm. und ihre Bez. z. Hyg. etc. **2**. 339—41. [3/8.* Bayreuth.] München. Kgl. Unters.-Anstalt.) HEFELMANN.

L. van Itallie, *Die Jodzahl von Schmalz in den verschiedenen Monaten des Jahres.* Vom Vf. selbst in den verschiedenen Monaten während eines Jahres ausgeschmolzenes Schmalz zeigte Schwankungen in der Jodzahl zwischen 47,9 und 55. Ein Einfluſs der Jahreszeit auf die Höhe der Jodzahl lieſs sich nicht erkennen. (Nederl. Tijdschr. **7**. 294—95. Oktober.) MUHLERT.

Mankiewicz, *Über eine forensische Strychninuntersuchung.* Anläſslich des plötzlichen Todes eines Rittergutsbesitzers wurde auf Antrag einer Lebensversicherungsgesellschaft Exhumierung und Sektion der Leiche (5 Wochen nach dem Tode) behufs Unters. auf Gifte anberaumt. Die zu untersuchenden Leichenteile befanden sich in zwei Glasgefäſsen, von denen Nr. 1 Magen, Zwölffingerdarm, Mageninhalt u. Speiseröhre, Nr. 2 Teile von Milz, Leber und Nieren enthielt. Beide Präparate gaben die bekannten Strychninrkk. und physiologischen Wirkungen (auf Frösche), Nr. 2 jedoch erheblich stärker wie Nr. 1. Ein Jahr später wurde auf Antrag eine erneute Unters. der zu den Akten gegebenen Proben von anderer Seite angestellt und ein Gutachten auf Abwesenheit von Strychnin abgegeben. Das chemische Univ.-Institut zu Berlin fand schlieſslich in den noch vorhandenen Proben in Ggw. beider Experten wieder Strychnin.

Bei der zweiten erfolglosen Unters. war höchst wahrscheinlich ein Präparat aus Gefäfs Nr. 1, welches die Kaliumdichromatrk. undeutlich gab, zur Anwendung gekommen, es war ferner die Probe mit Ceroxyd, welche auch in unreinen strychninhaltigen Massen (das Präparat soll aus einer gelben Schmiere bestanden haben) das Alkaloid sicher erkennen läfst, nicht angewendet worden. Die dem Gericht übergebenen Proben schienen keine nähere Bezeichnung bekommen zu haben, aus welchen Leichenteilen (ob Nr. 1 oder 2) die Präparate gewonnen waren. (Arch. der Pharm. **233**. 508—11. 25/9. [16/6.] Posen.) v. Soden.

Spica, *Über die Bestimmung des Phosphors bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen.* Während man 1 Tl. des Untersuchungsmaterial zur Kontrolle aufhebt, 1 Tl. qualitativ nach Mitscherlich prüft, bestimmt man im 3. Teil den P quantitativ wie folgt. In einem das Untersuchungsmaterial enthaltenden Kolben, welcher mit einem Liebig'schen Kühler verbunden ist, an dessen anderem Ende sich eine Vorlage anschliefst, deren Tubus mit 3 durch Gummischlauch verbundenen u. mit neutraler $AgNO_3$-Lsg. beschickten Peligot'schen Röhren verbunden ist, wird CO_2 eingeleitet, welche vorher durch W., $AgNO_3$-Lsg. u. wieder W. gereinigt wird. Durch den Stopfen des das Untersuchungsmaterial enthaltenden Kolben geht ein mit Glashahn verschliefsbares Trichterrohr. Der App. mufs gut schliefsen. Wenn die Luft aus dem App. verdrängt ist, erhitzt man den Kolben mit dem Untersuchungsmaterial vorsichtig im CO_2-Strome 6—8 Stunden. Vorlage und Peligot'sche Röhren werden darauf durch neue ersetzt, u. bei weiterem Erhitzen dürfen keine P-haltigen Substanzen mehr in die $AgNO_3$-Lsg. mehr übergehen. Sämtliche Ag-Lsgg. u. der Vorlageninhalt werden dann vereinigt, um daraus durch Oxydation etc. den P, der im Untersuchungsmaterial frei oder in flüchtiger Verb. vorhanden war, zu bestimmen. — Den Kolben läfst man im CO_2-Strome erkalten, bringt darauf rasch reines Zn in denselben und läfst durch das Trichterrohr H_2SO_4 einfliefsen, dafs eine mäfsige H-Entw. bei fortgesetztem sehr schwachem CO_2-Strome stattfindet. Die Reduktion dauert 5—6 Tage, man wechselt alsdann Vorlage u. Röhren, um sich vom Ende der Reduktion zu überzeugen; die Ag-Lsg. darf dann nach der Oxydation keine P-Rk. mehr geben. Zum Nachweis des P dient Ammonmolybdat nach vorheriger Ag-Abscheidung; bei positiver Rk. wird die Probe dem Ganzen wieder zugesetzt. In dieser Mischung wird der in seinen Verbb. durch nascierenden H reduzierbare P bestimmt. Man oxydiert die Silberlsg. mit NO_3H, fällt das Ag aus u. bestimmt weiter in der salpeters. Lsg. den P mit Ammonmolybdat. (Bollett. Chim. Farmac. **1895**. 2; Pharm. Centr.-H. **36**. 629. 31/10.) v. Soden.

M. Lenzinger, *Forensischer Nachweis einiger neuer Arzneistoffe.* Vf. hat die Dragendorff'sche Methode, nach welcher die sauren wss. Lsgg. der Präparate mit Chlf., Bzl. oder PAe. ausgeschüttelt werden, dann der wss. Rest ammoniakalisch gemacht u. wieder ausgeschüttelt wird, an einer Reihe neuerer Arzneimittel geprüft. Aus mit H_2SO_4 angesäuerter wss. Lsg. gehen unverändert über a. in PAe: Guajakolbenzoat u. salicylat, Benzonaphtol, Betol, Alphol, Agathin, Salacetol, Methylsalol, o-Kresalol, Malakin u. Thermodin. — b. in Bzl.: Salophen, Pyrodin, Guajakolcinnamat, Lactophenin, β-Naphtolcarbonat, Gallanol, Symphoral-Na, -Li, -Sr; nach vorhergehendem Kochen mit HCl: Neurodin, Malakin, Thermodin u. Spuren von Analgen. — c. in Chlf.: Pyrodin, Analgen. — Aus ammoniakal. Lsg. gehen über in PAe. Phenokoll, in Bzl. Tolypyrin, in Chlf. Analgen u. in Amylalkohol das Gallanol. Einen Zerfall in ihre Komponenten erleiden Salokoll u. Tolysal. (Südd. Apoth. Ztg.; Pharm. Centr.-H. **36**. 629. 31/10.) v. Soden.

R. Sendtner, *Erfahrungen auf dem Gebiete der Petroleumprüfung.* Die Verminderung der Leuchtkraft des Petroleums ist mit der von Reichswegen eingeführten Überwachung der Feuergefährlichkeit derselben zusammengefallen. Mit der Ver-

minderung der Leuchtkraft geht Hand in Hand die Erhöhung von E., so daſs schlechte Petroleumsorten schon bei —12° und darüber ihren Dienst völlig versagen Auſserdem wird die Explosionsgefahr, bewirkt durch hohen Gehalt an Leichtölen, durch den hohen Gehalt an Schwerölen nur verdeckt, keineswegs aber aufgehoben. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **2**. 320—23. [3/8.* Bayreuth.] München.) HEFELMANN.

Neufeld, *Erfahrungen auf dem Gebiete der Petroleumprüfung.* Vf. hat auf Veranlassung SENDTNER's eine Reihe von Petroleumsorten des Handels auf Entflammungspunkt, Prozentgehalt an Leichtölen (bis 150°), Brennölen (150—270°) und Schwerölen (>270°), E. und Refraktometerzahl bei 20° geprüft. Die billigen Sorten (18—20 Pf. pro Liter) enthielten nur 38—55% Brennöle, dagegen 23—36% Schweröle, die teuern Salonöle dagegen 74—82,5% Brennöle u. nur 10—17% Schweröle. Mit der Zunahme des Gehalts an Schwerölen stieg der E. erheblich: während die billigen Sorten von —14° bis —8,5° erstarrten, trat bei den Salonölen Erstarren erst bei —17° bis —17,5° ein:

Gehalt an Schwerölen	23%	28,2%	30,33%	34,59%	35,33%	36,17%	37%
Erstarrungspunkt	—14°	—14,5°	—12°	—11°	—10,5°	—9°	—8,5°

Die Versammlung nahm folgende Thesen Vfs. als Resolutionen an: 1. Die bisher durch die kais. Verordnung vorgeschriebene Petroleumprüfung durch Bestimmung des Entflammungspunktes ist nach dem heutigen Stande der Beschaffenheit des Leuchtpetroleums durchaus ungenügend, weil durch absichtliche Vermehrung des Gehaltes an höheren Fraktionen der Entflammungspunkt trotz groſser Mengen leichter Öle beliebig erhöht werden kann. — 2. Es möge angestrebt werden, daſs neben dem Entflammungspunkte auch noch die Bestimmung und Festlegung des E. gesetzlich geregelt werden soll. — 3. Von einem zu Leuchtzwecken benutzbaren Petroleum ist zu verlangen, daſs dasselbe neben dem verordnungsmäſsigen Entflammungspunkte eine Erstarrungstemperatur von nicht über —14° besitze. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **2**. 323—28. [3/8.* Bayreuth.] München. Kgl. Unters.-Anst.) HEFELMANN.

W. Herbig, *Über Wollfettuntersuchungen.* Vf. weist die von J. LIFSCHÜTZ (S. 948) aus einer Abhandlung: „Beiträge zur Unters. des Wollfettes", (S. 621) geübte Kritik zurück. Der seiner Methode der Druckverseifung v. L. gemachte Hauptvorwurf ist der einer zu weit gehenden Zers.; es ist aber betont worden, daſs bei allen Wollfetten die Grenze der Verseifbarkeit mit doppeltnormaler Lauge schon nach einstündigem Erhitzen erreicht wird; ein längeres ev. Zers. förderndes Erhitzen also unnötig ist. Der Hinweis v. L. auf die leichte Veränderlichkeit der KOH-Lauge, deren Einfluſs auf Glasgefäſse etc. ist längst bekannt u. vom Vf. berücksichtigt worden; zur Darst. der alkoh. Lauge werden selbstverständlich reinste Materialien verwendet. Die ganze Kritik besteht überhaupt nur aus Behauptungen, denen Beweise fehlen (vgl. dagegen folg. Ref.). Dieser letzteren Ansicht schlieſst sich v. KOCHENHAUSEN, dessen Arbeit gleichfalls von L. abfällig beurteilt worden ist, in einer Zuschrift an den Vf. an. (DINGL. Pol. J. **298**. 118—20. 1/11.) v. SODEN.

J. Lifschütz, *Zur Wollfettanalyse* (Forts. v. S. 948). Die weiteren Unterss. bestätigen, daſs die Behandlung des Wollfetts mit alkoh. KOH zu analytischen Zwecken durchaus ungeeignet ist u. jeder Gesetzmäſsigkeit entbehrt, da das Wollfett auch schon bei mäſsiger Temperatur zersetzt wird. Die Ölsäure selbst giebt bei der Verseifung unter verschiedenen Bedingungen mit $^1/_2$-Normalkali ganz verschiedene Verseifungszahlen; ebenso ist reines Cholesterin gegen alkoh. KOH (108—110°) nicht widerstandsfähig. (Pharm. Ztg. **40**. 694—95. 23/10.) v. SODEN.

D. Holde, *Bericht über vergleichende Schmieröluntersuchungen, ausgeführt in den Jahren 1889—94.* Die eingehenden Unterss., über welche hier berichtet wird, erstreckten sich auf folgende Gegenstände: Prüfung des ENGLER'schen App.; Prüfung der Konsistenz von Ölen in der Kälte; Ausdehnungsvermögen der Mineralschmieröle und fetter Öle; Brechungsvermögen der Öle (im ABBÉ'schen Refraktometer — mechanische Prüfung der Schmiermittel — Erkennung flüchtiger Bestandteile durch den Entflammungspunkt; Säuregehalt; Wassergehalt; Nachweis von Harzöl u. Kautschuk; Reinheit fetter Öle; Reinheit von Mineralölen — Einfluſs minderwertiger Beimengungen auf die Schmiereigenschaften reiner Schmieröle (flüssige und feste Zusätze; Veränderung der Öle bei Einw. der Luft; Zersetzlichkeit der Öle durch gespannten Dampf und gleichzeitige Einw. der Öle und gespanntem Dampf auf Gufseisen; Einfluſs von zugesetztem W. auf den Kältepunkt der Öle. — Säuregehalt pflanzlicher Öle; Einfluſs von russischen Ölen auf den Kältepunkt deutscher Öle; Reinheitsgrad von Rüböl, Baumöl, Knochenöl etc. des Handels; Zusammensetzung der üblichen Konsistenten Schmiermittel und Einfettungsstoffe; tarifarische Unterscheidung Pechelbronner Erdölrückstände von anderen Mineralschmierölen. — Betriebserfahrungen mit Schmierölen bei Eisenbahnen, Dampfschiffen, Fabriksbetrieben. — Vorschriften über Bestimmung des Flüssigkeitsgrades mit dem ENGLER'schen App. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **1895**. Ergänzungsheft I. 1—78.) SCHMITZ-DUMONT.

Rud. Wischin, *Zur Feststellung einheitlicher Untersuchungsmethoden in der Petroleumindustrie.* Infolge der Aufforderung von ZALOZIECKI (S. 853) macht Vf. einige Mitteilungen über die Destillationsprobe. — Zum Identitätsnachweis u. zur Gewinnung von Anhaltspunkten zur Qualitätsbestimmung von Prodd. kommt die ENGLER'sche Destillationsmethode in Betracht und liefert bei guter Handhabung gute Resultate. — Von J. HIRSCH ist dem Vf. eine Methode zur Destillation zwecks Identitätsnachweis angegeben, welche darin besteht, daſs ein Rundkolben von 300 ccm mindestens 6-fach mit Metallgaze umwickelt und noch mit Asbestbekleidung versehen wird, auf denselben wird ein GLINSKY'scher Destillieraufsatz mit Kork aufgesetzt, der mit Metallgaze und Leinwandstreifen isoliert ist. Etwa 10° vor den Temperaturgrenzen wird dann so destilliert, daſs 16—20 Tropfen per Minute übergehen, bei weiter abstehenden Temperaturen können 50—60 Tropfen beim Kühlrohr abtropfen. Mindestens 200 ccm Öl sollen angewandt werden. — Handelt es sich aber um Ausbeuteverhältnisse, u. soll konstatiert werden, wie die Ware im Betrieb sich auf Bzn., Petroleum, Schweröl, Paraffin etc. verarbeiten läſst, so muſs anders verfahren werden. Da eine Probedestillation aus einer Destillierblase nicht immer vorgenommen werden kann, so nimmt Vf. eine Probedestillation in einem gufseisernen Kessel mit 2 l Öl vor u. teilt das Destillat in 20 gleiche Volume. Der Destillationskessel ist mit Blechmantel umgeben, trägt einen abgedichteten Deckel, in welches 2 Thermometer, eines in Dampf, eines in die Flüssigkeit eintauchend, eingesetzt sind. Destilliert wird in einem gleichmäſsigen, dünnen Strahl, die Temperatur der Fl. u. der Dämpfe notiert. Nach Beendigung der Destillation werden die Destillate auf 15° u. genau auf 100 ccm gebracht, unter event. Zugabe von etwas Substanz der nächst höheren Fraktion, und dann D. der Fraktion bestimmt. Vf. giebt zum Schluſs seines Artikels eine Reihe von Aufzeichnungen über Destillationsproben von kaukasischer Rohnaphta, kaukasischem Kunstöl, amerikanischem (pennsylvanischem) Öl u. von rumänischem Rohöl. Diese Probedestillationen stimmten mit der Ausbeute des Fabrikbetriebes vorzüglich überein. (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. **1895**. Nr. 27. 3—5.) HEGER.

P. Ankersmit, *Corpus delicti bei Schriftfälschungen.* Es handelte sich darum, zu konstatieren, ob ein Schriftstück mit einerlei Tinte geschrieben sei oder nicht. Nachdem Vf. gefunden hatte, daſs ein Teil der Schriftzeichen mit Salzs. eine rote, ein anderer Teil nur eine schwach violette Rk. gab, bediente er sich, um die Fäl-

schung ad oculos zu demonstrieren, folgenden Kunstgriffs. Er liefs auf dem Schriftstück unter sanftem Druck kurze Zeit ein mit verdünnter Salzs. befeuchtetes Stück Filtrierpapier liegen. Nach dem Abheben desselben waren auf ihm die die rote Rk. gebenden Schriftzüge schwach rosa abgedruckt, die übrigen nicht. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 7. 320—21. Oktober.) MUHLERT.

Technische Chemie.

Adolph Frank, *Über Betrieb von Gasmaschinen mit Acetylen.* Vf. hält es vom chemisch-technischen Standpunkt aus für richtiger, für Maschinenbetrieb nicht Acetylen in komprimierter flüssiger Form, sondern direkt Calciumcarbid anzuwenden, da ersteres durch Rückführung, Reparatur und Kontrolle der schweren Transportgefäfse erheblich verteuert würde, letzteres, vielleicht in Würfelform gegossen u. durch leichte Blechumhüllungen gegen Feuchtigkeit geschützt, nur die Hälfte des Raumes beanspruchen würde, wie die gleichwertige Menge flüssigen Acetylens. — Die Giftigkeit des Acetylens ist nach Verss. des Vf.'s nicht so grofs, wie man annimmt. Kleinere Säugetiere konnten in einer 4% Acetylen enthaltenden Luft bis zu ½ Stunde ohne Nachteil verweilen. Vf. berechnet das für Kraftversorgung einer 1000-pferdigen Maschine während 25 Tagen nötige Material bei Primasteinkohle auf 420 t mit 420 cbm Raumbedarf, bei komprimiertem Acetylen auf 108 t netto mit 280 cbm Raumbedarf excl. Gefäfse, bei Calciumcarbid auf 300 t netto und 135 cbm Raumbedarf. (J. f. Gasbel. **38**. 675—77. Charlottenburg). HAEFCKE.

Alexander Herzfeld, *Über das Verhalten der Oxalsäure während der Einmietung von Rübenblättern und -köpfen.* Als Miete wurden grofse irdene Steinkruken, 4—5 kg Rübenblätter fassend, benutzt. Das Material wurde fest eingestopft und das Gefäfs mit einem Korkstopfen mit Paraffinüberzug dicht verschlossen. Ein durch Quecksilberventil abgesperrtes Glasröhrchen ermöglichte das Entweichen von Gasen. Die vor und nach dem Füllen gewogenen Gefäfse wurden im freien Land bis an den oberen Rand im Erdreich vergraben. — Versuchsreihe A. Frische Blätter mit 0,2899% Oxals. wurden am 26. Okt. 94 in 4 Töpfen eingemietet, von denen 2 vorher auf 60° erhitzt wurden. Am 14. August 95 waren in sämtlichen Töpfen die Blätter gut erhalten; die erhitzten zeigten eine leichte Schimmeldecke. Der Gehalt an Oxals. betrug 0,1915%; 0,1011%; 0,1895%; 0,2057%. Die Abnahme ist auf die Entw. von Pilzen zurückzuführen. — Versuchsreihe B. 2 Töpfe wurden am 10. Dez. 94 mit Blättern angesetzt, die in der Miete bereits gesäuert hatten, 1 Topf mit frischen Köpfen und 1 Topf mit im Grofsbetriebe angesäuerten Köpfen (letzterer platzte durch Frost). Ende des Versuchs 7. Aug. 95, Oxalsäuregehalt in den Blättern zu Anfang: 0,7649%; zu Ende 0,3113%; in den Köpfen zu Anfang 0,0397% und zu Ende 0,0425%. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1895**. 828—30.) HAEFCKE.

Alexander Herzfeld, *Über den Geldwert der Zuckerrübenblätter und -köpfe.* Vf. legte folgende Analysen zu Grunde: 1. Frische Rübenköpfe: Wasser 80,10; Asche 5,65; Rohprotein 1,99; Reinprotein 1,25; Fett 0,42; Rohfaser 1,83; N-freie Extraktstoffe 10,01. — 2. Frische Blätter: Wasser 89,05; Asche 2,20; Rohprotein 2,80; Reinprotein 0,75; Fett 0,45; N-freie Extraktstoffe 5,50. In den Köpfen wurden die gefundenen Nährstoffe sämtlich als verdaulich angenommen; bei den Blättern wurde wegen der beim Verfüttern möglichen schädigenden Nebenwirkungen am berechneten Preise 20% Abzug gemacht. Als Wertverhältnis von Kohlehydrat zu Fett zu Eiweifs wurde 1 : 3 : 3 angenommen und als zeitiger Wert der Kohlehydratfuttereinheit 3,5 Pf (pro Pfd.) festgestellt. Daraus ergiebt sich für die Köpfe ein Geldwert von 53 Pf, für die Blätter von 25,6 Pf u. für das aus 25% Köpfen u. 75% Blättern

bestehende Material der Praxis 33 Pf pro Zentner. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1895**. 830—31.) HAEFCKE.

A. Wohl, *Bemerkung zu Kassner: „Gewinnung u. Trennung des Rohrzuckers"* (S. 1020). Vf. wahrt seine Priorität als Erfinder des Bleisaccharatverfahrens u. stellt Mitteilungen über bereits damit ausgeführte Verss. im Betrieb in Aussicht. (N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. und Landw. **35**. 174—75.) SCHMITZ-DUMONT.

Jean Effront, *Beiträge zur Kenntnis der Amylase.* (Schluſs von S. 696.) *Über die Veränderungen, welche die Diastase in der verzuckerten Würze erleidet.* Von wesentlichem Einfluſs ist hier auſser der Temperatur der Säuregrad der Würze. Ein Säuregrad von 1,5 (1,5 ccm Normalnatron auf 100 ccm Würze) giebt bei 60° schon eine erheblich geringere Ausbeute an Zucker, während die Menge der gebildeten Extraktivstoffe sich nicht ändert. Ferner wird durch einen höheren Säuregehalt das Verzuckerungsvermögen und das Verflüssigungsvermögen bedeutend herabgedrückt.

Über die Erhaltung der Wirksamkeit der Diastase während der alkoholischen Gärung. Nach einer sechsstündigen Gärung ist die filtrierte Würze reicher an wirksamer Substanz, als die verzuckerte Würze. Die Diastase konserviert sich in der gärenden Würze besser u. erleidet selbst in 72 Stdn. keine bedeutende Veränderung. Von der diastatischen Kraft der Würze und von der Erhaltung derselben ist aber der Verlauf der Gärung, die Ausbeute an A. abhängig. Die aräometrische Messung, wie sie in der Praxis üblich ist, giebt keinen sicheren Aufschluſs über den Verlauf der Gärung. Ein zuverlässiges Prognostikon liefert nur die Bestimmung der wirksamen Substanz. Diese hat sich zu erstrecken auf die Bestimmung des Verzuckerungs- und Verflüssigungsvermögens. Vf. giebt eine detaillierte Beschreibung seiner Methode. (Mon. scient. [4.] **9**. II. 711—25.) MUHLERT.

E. Prior, *Über die Erklärung der Gärungserscheinungen.* Nach einer historischen Einleitung berichtet Vf. zunächst über die Gesamtarbeitsleistung von 17 verschiedenen Heferassen gegenüber Bierwürze von derselben Zus. bei 25°. Die gesamte Arbeit war nach 6 Tagen beendet. 15 der 17 Heferassen hatten dieselbe chemische Gesamtarbeit geleistet; nur 2 Hefen, die Berliner Hefe Saaz u. die vom Vf. entdeckte und rein gezüchtete Hefe L bildeten Ausnahmen, indem beide rund 7 % der Würzenzucker, auf Extrakt berechnet, weniger vergoren hatten, als die anderen. Weiterhin wurde die Gärungsenergie, das heiſst die auf eine gewisse Zeit beschränkte chemische Arbeitsleistung der 17 Heferassen nach dem Verf. von MEISSL bestimmt. Die 17 Hefen zeigten eine sehr verschiedene Gärungsenergie, und die beiden betr. der Gesamtarbeit abnormen Hefen bildeten hierbei keine Ausnahme mehr. Je nach der Hefenart wurden Maltose, Dextrose und Lävulose in gleicher Zeit in verschiedenen Mengen gespalten und oxydiert: am meisten wurde Rohrzucker, weniger Dextrose, noch weniger Lävulose und am wenigsten Maltose vergoren. Voraussichtlich besitzt Isomaltose ein noch geringeres Diffusionsvermögen als die Maltose. Zunächst wird Rohrzucker, hierauf Dextrose, Lävulose, Maltose u. schlieſslich Isomaltose vergoren. Es ist aber zu bedenken, daſs diese Vorgänge nebeneinander stattfinden. Der Unterschied zwischen den rasch und träge vergärenden Hefen liegt in den verschiedenen Durchlässigkeitsvermögen ihrer Zellmembrane; hohes Diffusionsvermögen zeigen die in der Brauerei meist gebräuchlichen Kulturhefen. Ausscheidungsprodd. der Hefen wirken wiederum hemmend auf die Gärung, insbesondere die flüchtigen Gärungsprodd. Die gärungsfördernde Wirkung des O beruht hauptsächlich auf der bei der Oxydation eintretenden Wärme u. erhöhten Krafterzeugung; vielleicht begünstigt O-Zufuhr die Bildung der Hefenglykose und dadurch die enzymatische Wirkung der Hefezelle. Die Gärung erscheint oft völlig beendet, setzt eine zeitlang aus, um nach einiger Zeit wieder zu beginnen. Während des Stillstandes

diffundiert äufserst langsam Isomaltose, und Hydrolyse zu Glykose tritt ein, welche bei genügender Menge die Gärung wieder erweckt. Temperaturerhöhung und Bewegung fördern die osmotische Erscheinung der Gärung. Bei Ggw. mehrerer Hefen geht diejenige mit höherem Diffusionsvermögen als Sieger hervor; ebenso verhalten sich Hefen gegenüber anderen Mikroorganismen. Träge vergärende Hefen liefern deshalb nur wenig haltbare Biere. Junge Zellen sind gärtüchtiger und vergären die Würzen höher als ältere.

Bei der Hauptgärung im Bottich, die bei etwas höherer Temperatur als die Nachgärung durchgeführt wird, tritt das Ende ein, wenn sich der gröfste Teil der Hefe abgesetzt hat, und die in der Würze suspendierte Hefe infolge Pilzschleimabsonderung makroskopisch Klümpchen zeigt. Die Schleimabsonderung ist eine der Ursachen der Würzenklärung u. des Stillstandes der Gärung. Wilde Hefen sondern unter den bei der Hauptgärung obwaltenden Bedingungen keinen Pilzschleim ab u. gelangen in das Lagerfafs, wo sie unter günstigen Verhältnissen sich entwickeln und vielfach Schaden bringen. Die Nachgärung im Lagerfafs erfolgt durch die mitgebrachte Hefe auf Kosten der schwer vergärenden Isomaltose und geht deshalb langsam von statten. Nach Absatz der Hefe als „Fafsgeläger" tritt das Bier in das Stadium der Reife, wo sich die Gärung als „stille Gärung" aufserordentlich langsam fortsetzt, u. zwar wiederum auf Kosten der Isomaltose. (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **2**. 312—20. [3/8.* Bayreuth.] Nürnberg. Lab. Vf's. — Die Seiten 307—338 sind falsch paginiert, nämlich 33—64. D. Ref.) HEFELMANN.

Lott und **Hudson**, *Untersuchungen über die diastatische Kraft des Malzes.* Ein Malz, welches für sich allein vermaischt 74% Extrakt ergab, wurde mit wechselnden Mengen Kartoffelstärke vermischt, deren Extraktergiebigkeit 98% betrug. Bei Zusatz von 10% Kartoffelstärke ergab die Maische eine Ausbeutung der Kartoffelstärke von 90%; dieselbe stieg mit wachsendem Stärkezusatz und erreichte bei 30% die Höhe von 96,3%, während sie bei Zumischung von 50% Stärke auf 94,6% fiel. Hieraus folgern die Vff., dafs durch Zusatz bis zu 50% Kartoffelstärke zur Maische die verflüssigende Kraft der Diastase nicht beeinträchtigt wird. Ähnliche Beobachtungen wurden an Stärke aus weifsem u. gelbem Mais gemacht; Patentmaisgries gab keine übereinstimmenden Resultate. Bei Verss. mit löslicher Stärke wurden durch ungünstige Filtration der Fl. Extraktverluste verursacht. Die diastatische Kraft des Malzes halten Vff. nach ihren Resultaten für höher, als bisher angenommen wurde, so dafs die Extraktausbeute bei Mitverarbeitung stärkereicher Materialien innerhalb gewisser Grenzen erhöht wird. (Journ. of the Federated Institutes of Brewing **1895**. 403—21; Wochschr. Brauerei **1895**. 985.) SCHMITZ-DUMONT.

V. Martinand, *Einfluſs der Luft auf den Weinmost und den Wein.* Die in der früheren Mitteilung (S. 325) beschriebenen Rkk. kommen von der Ggw. eines Ce-Ferments her, welches die Eigenschaften von BERTRAND's Lakkase (**95**. I. 605) hat. Der Weinmost giebt an der Luft mit Guajaktinktur, Hydrochinon und Pyrogallol die von BERTRAND angegebenen, charakteristischen Rkk. Beim Erhitzen auf 100° finden dieselben nicht mehr statt, der gefärbte Most wird an der Luft nicht mehr entfärbt, erhält aber diese Eigenschaft von neuem, wenn er mit der Diastase versetzt wird, die aus einem nicht erhitzten Most mittels A. niedergeschlagen wurde. Die Moste, welche aus amerikanischen Varietäten herrühren, verlieren ihren unangenehmen Geschmack bei der Lüftung. Nach dem Erhitzen auf 100° bewahren sie diesen Geruch und verlieren ihn erst nach Zusatz des Ferments. Beim Erhitzen auf 70° (4 Min. lang) wird die Wirkung des Ferments aufgehoben, desgl. bei 1½-stündigem Erhitzen auf 55°. Kurzes Erhitzen auf 65° bewirkt nicht Zerstörung des Ferments. Vf. hat ferner Verss. angestellt, um mittels dieses Ferments ein künstliches Altern des Weines zu bewirken; diese Versuche waren von Erfolg. Die oxydierenden Wir-

[Oxydierender Mittel, wie Wasserstoffsuperoxyd und Ölen, erzielt werden. (C. r. Acad. des sciences. **121**. 502—4. [7/10.*].)] HESSE.

H. Becker, *Die Industrie der Pflanzenöle und ein neues Verfahren zur Ölgewinnung aus Kernen und Ölsamen.* In einem Vortrag im technischen Verein zu Frankfurt besprach Vf. die zur Gewinnung von Ölen angewandten Methoden. Das durch heifse Pressung gewonnene Öl ist infolge Akroleïnbildung mit einem kratzenden Geschmack und Geruch behaftet, bei dem mittels Extraktion durch Bzn., CS_2 etc. gewonnenen Öl bleibt manchmal ein Teil des Lösungsmittels zurück, die Entfernung des letzteren bedingt Überhitzung u. infolge dessen Zers. Den bisherigen Versuchen gegenüber empfiehlt Vf. ein neues Verf. von SPINDLER & STANTZ (DRP. 72 211). Dasselbe besteht darin, dafs die gereinigten Saaten in einer Salz- oder Melasselösung einige Minuten gekocht und einmal gepreſst werden, das ablaufende Öl wird in Absatzgefäfsen gelassen u. ist in wenigen Stunden zum Versandt fertig. Die Wirkung der Salzlagg. besteht darin, dafs dieselben durch die Zellwände diffundieren, füllen die Zelle prall an und bewirken dadurch, dafs die Zelle bei geringem Druck leicht zerreifst wird. Da bei dem Verf. ein direktes Ausdampfen bewirkt wird, so werden übelriechende und übelriechende Stoffe entfernt. Durch den bestimmten K. der Salzlagg. werden Überhitzungen u. dadurch Akroleïnbildung vermieden. Durch die Abkochung des Mahlgutes mit Salzlsg. werden ferner die Nährstoffe des Preſsrückstandes besser aufgeschlossen, das erhaltene Öl steht den bislang erhaltenen Produkten nicht nach, übertrifft dieselben vielmehr in Farbe, Geruch u. Geschmack. Das Verf. eignet sich besonders gut für Zuckerfabriken, welche die nötigen Apparate besitzen und durch die Anwendung des Verf. die ruhige Zeit ausfüllen können. (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. **1895**. Nr. 21. 4—5. 20/7.) HESSE.

H. Majmon, *Die Industrie der Pflanzenöle und ein neues Verfahren zur Ölgewinnung aus Kernen und Ölsamen.* Vf. kritisiert die Ausführungen von BECKER (vorst. Ref.). Die Behauptung BECKER's, dafs warm gepreſste Öle Akroleïn enthalten und daher schlecht schmecken sollen, ist unrichtig, da die Zersetzungstemperatur des Glycerins über 290° liegt, die Pressen dagegen durch direkten Dampf geheizt werden, wobei die Zersetzungstemperatur des Glycerins niemals erreicht wird. Dasselbe ist zu sagen über die Behauptung BECKER's, dafs bei Entfernung des Lösungsmittels beim Extraktionsverfahren Überhitzungen stattfinden sollen, es kommt dabei nur Dampf von 100° zur Anwendung. Der von BECKER dem Verf. von SPINDLER & STAUTZ nachgerühmte Vorteil, dafs durch direktes Ausdampfen die ranzigen Fette u. übelriechenden Stoffe entfernt werden, ist nicht vorhanden, da nicht einzusehen ist, wie die freien SS., welche das Ranzigsein bewirken, entfernt werden sollen. Zu dieser Entfernung wäre mindestens eine Temperatur von 250—280° nötig. Vf. hält, ohne dem neuen, noch unerprobten Verf. nahe zu treten, das Extraktionsverf. für das beste, bei Speiseölen kann nur die kalte Pressung angewandt werden, da bei anderen Verff. auch das Bouquet entfernt wird (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. **1895**. Nr. 26. 4—5. 5/10.) HESSE.

Patente.

J. Fränkel, Berlin, und **K. Spiro**, Strafsburg i. E., *Darstellung von Indigo aus Äthylendianthranilsäure.* Nach den Patentschriften Nr. 54 626 und 56 273 wird die Darst. von künstlichem Indigo bewirkt durch Verschmelzen von Phenylglycin, bezw. Phenylglycin-o-carbons. mit Ätzalkalien. Auch beim Erhitzen von Äthylendianthranil-

säure, bezw. ihren Salzen oder Estern mit Atzalkalien oder alk. Erden auf Temperaturen über 200° entsteht unter Aufschäumen eine gelbrote Masse, die beim Auflösen in W. unter Blaufärbung Indigo abscheidet. Die Schmelze enthält einen Leukokörper, der sich in luftfreiem W. mit gelber Farbe l. und schon durch den Sauerstoff der Luft zu Indigo oxydiert wird. Durch Einleiten von Luft oder Zusatz von Oxydationsmitteln wird die Abscheidung des Indigos vervollständigt. An Stelle der Äthylendianthranilsäure lassen sich auch ihre Salze oder Ester verwenden. Man stellt diese Verbb. dar durch Einw. von Äthylenbromid auf Anthranilsäure oder ihre Salze oder Ester, wobei man mit oder ohne Lösungsmittel arbeiten kann. (Patentbl. **16**. 716. DRP. 83 056. 5/9. 94.)

A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. M., *Darstellung blauer basischer Farbstoffe.* In dem durch das Hauptpatent und durch die Zusatzpatente Nr. 75 234, 75 243 und 80 737 geschützten Verf. lassen sich die Azofarbstoffe aus m-Amidokresol durch solche aus m-Alkylamidokresol, die aromatischen Diamine durch m-Amidokresol oder dessen Monoalkylderivate ersetzen, ohne daſs sich die Resultate wesentlich ändern. (Patentbl. **16**. 715. DRP. 82 921. 13/8. 93. — IV. Zus.-Pat. zu 74 918. 25/3. 92.; vgl. C. **94**. II. 339 und III. Zus.-Pat. zu 80 737; vgl. C. **95**. II. 271.)

P. Klason, Stockholm, *Darstellung von Trichlormethylschwefelchlorid.* Bei der Darst. von Tetrachlorkohlenstoff durch Einleiten von Chlor in mit Jod versetztem Schwefelkohlenstoff tritt bekanntlich von Zwischenprodd. in gröſserer Menge das Trichlormethylschwefelchlorid (Perchlormethylmerkaptan) neben Schwefelchlorür auf ($2CS_2 + 5Cl_2 = 2CCl_4S + S_2Cl_2$), von denen das erstere wegen der nahezu gleichen Siedepunkte beider bisher nur durch die Zerstörung des letzteren (durch Wasserzusatz) isoliert werden konnte. Gemäſs vorliegender Erfindung geht bei fernerem Einleiten von 1 Mol. Chlor in das jodhaltige Reaktionsgemisch von Trichlormethylschwefelchlorid und Schwefelchlorür (bei guter Kühlung) zunächst letzteres in das erheblich flüchtigere Schwefelchlorid über, ehe die Bildung des Tetrachlorkohlenstoffs eintritt, so daſs durch fraktionierte Destillation bei vermindertem Druck eine rationelle Gewinnung des Trichlormethylschwefelchlorids durch gleichzeitige Gewinnung von Chlorschwefel ermöglicht ist. Hiernach kommen 3 Mol. Chlor auf 1 Mol. mit Jod versetztem Schwefelkohlenstoff zur Anwendung:

$$CS_2 + 3Cl_2 = CCl_4S + SCl_2.$$

(Patentbl. **16**. 741. DRP. 83 124. 9/8. 94.)

R. Jürgensen und **A. Bauschlicher**, Prag, *Gewinnung von Aceton aus Acetonölen.* Die bei der trockenen Destillation von essigsauren, bezw. holzessigsauren Salzen neben Aceton entstehenden Zersetzungsprodd., sogen. Acetonöle, werden, event. unter Benutzung von injektorartigen Vorrichtungen, mit salzsäurehaltigem W. innig gemischt, und das Gemisch wird einige Stunden hindurch einem Drucke ausgesetzt. Bei der darauf folgenden Destillation erhält man ein aus vollkommen in W. löslichem Aceton bestehendes Destillat und einen aus chlorierten höheren Ketonen bestehenden Rückstand. (Patentbl. **16**. 778. DRP. 83 439. 12/7. 94.)

A. Goldberg, Chemnitz, und **W. Siepermann**, Elberfeld, *Darstellung von Rhodansalzen.* Bei der gewöhnlichen Herstellung von Rhodansalzen durch Erhitzen von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak erhält man als Nebenprod. Schwefelwasserstoff oder ein geringwertiges Gemenge von Schwefel und Schwefelmetall. Um die lästige Bildung des Schwefelwasserstoffs zu vermeiden und den Schwefel in direkt verwertbarer Form zu erhalten, erfolgt nach vorliegender Erfindung die Umsetzung unter Zusatz von schwefligsauren oder unterschwefligsauren Salzen der betreffenden Alkalien oder Erdalkalien, bezw. des Ammoniaks oder der Magnesia. Die Rkk. verlaufen nach den Gleichungen:

$$2CS_2 + 2NH_3 + R_2SO_3 = 2CSNR + 3S + 3H_2O \quad \text{oder}$$
$$2CS_2 + 2NH_3 + R_2S_2O_3 = 2CSNR + 4S + 3H_2O.$$

(Patentbl. **16**. 778. DRP. 83 454. 15/1. 95.)

L. Lederer, München, *Darstellung von Phenoxacet-p-amidophenolderivaten.* Nach dem Verf. des Hauptpatentes wurden weiter dargestellt: Thymoxacet-p-phenetidid (F. 129—130°), Carvacroxacet-p-phenetidid (F. 105—106°), Kreosoxacet-p-phenetidid (F. 80—82°), Eugenoxacet-p-phenetidid (F. 93—94°), α- u. β-Naphtoxacet-p-phenetidid (F. 145—146°, bezw. 164—165°) und p-Nitrophenoxacet-p-phenetidid (F. 156—157°). (Patentbl. **16**. 778. DRP. 83 538. 18/9. 94. — Zus.-Pat. zu 82 105. 12/8. 94.; vergl. C. **95**. II. 742.)

E. Merck, Darmstadt, *Darstellung von Guajakoläthylenäther.* Man läfst auf Guajakolnatrium etwas mehr als die berechnte Menge Äthylenbromid oder Äthylenchlorid, zweckmäfsig unter Anwendung von A. als Verdünnungsmittel, in geschlossenem Gefäfse bei angemessener höherer Temperatnr einwirken. Auf Zusatz von W. zur Reaktionsmasse scheidet sich der gebildete Ä. ab; derselbe wird abgepreſst und aus A. umkrystallisiert. Der Guajakoläthylenäther bildet weifse Nadeln, welche in A. leicht, in W. swl. sind und bei 138—139° schmelzen. Die Verb. zeichnet sich gegenüber anderen Guajakolabkömmlingen, welche als spezifische Arzneimittel in gewissen Fällen bereits häufig verwendet werden, durch intensivere u. prompte Wirkung aus. Die Verb. soll demgemäfs Anwendung als Medikament finden. (Patentbl. **16**. 741. DRP. 83 148. 17/3. 94.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von nitrierten Azokörpern.* Während bei der Oxydation von z. B. Anilin, mit Permanganat, Ferricyankalium oder Chlorkalk) nur geringe Mengen Azo-, bezw. Azoxybenzol gebildet werden, kann man p-Nitroanilin, bei dem die Basizität der Amidogruppe durch den Eintritt der Nitrogruppe geschwächt ist, mit besserer Ausbeute zu p-Dinitroazoxy-, bezw. -azobenzol oxydieren. Besonders glatt vollzieht sich die Oxydation mit unterchlorigsauren Salzen. Die unterchlorigsauren Salze lassen sich durch unterbromigsaure Salze ersetzen. Auch kann man in der Weise verfahren, dafs man in die alk. Lsg., bezw. Suspension des betreffenden Amins Chlor einleitet oder Brom zufügt. Das so erhaltene Oxydationsprod. ist rotbraun bis braunschwarz gefärbt, kaum in W., zwl. in A., leichter in Aceton u. Chlf. l. Nach dem allgemeinen Verhalten des Prod. dürfte p-Dinitroazoxybenzol vorliegen, bezw. ein Gemisch des Azokörpers mit dem entsprechenden Azoprod. (Patentbl. **16**. 778. DRP. 83 525. 20/8. 93.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Darstellung von Piperazin.* Aus Dinitrosodiphenylpiperazin und dessen Homologen läfst sich das Piperazin statt mit Alkalien, wie im Hauptpatent angegeben, auch mit SS. (Mineralss. und organischen SS.) abspalten. Es wird entweder die frisch dargestellte Dinitrosodiphenylpiperazinpaste nach Zusatz von S. oder die bei der Nitrosierung des Diphenylpiperazins resultierende saure Lsg. der Dinitrosoverb. bis zur erfolgten Zers. eingekocht. (Patentbl. **16**. 778. DRP. 83 524. 8/3. 93. — VI. Zus.-Pat. zu 60 547. 14/9. 90.; vgl. C. **92**. I. 360 und V. Zus.-Pat. zu 79 121; vgl. C. **95**. I. 864.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld, *Darstellung von Phenyl-p-amido-naphtyl-o-toluidin.* Während nach den Angaben der Patentschrift Nr. 80 977 beim Erhitzen von o-p-Toluylendiamin mit Anilin etc. nur die in p-Stellung befindliche Amidogruppe substituiert wird, während diejenige in o-Stellung nicht angegriffen wird, kann durch Erhitzen der so entstandenen Basen mit Naphtolen bei Ggw. oder Abwesenheit von Kondensationsmitteln in die intakte Amidogruppe leicht der Naphtylrest eingeführt werden. Dargestellt wurden das Phenyl-p-amido-β-naphtyl-o-toluidin, F. 119—120°; das p-Tolyl-p-amido-β-naphtyl-o-toluidin, F. 82—83°; das Phenyl-p-amido-α-naphtyl-o-toluidin. Die neuen Basen sollen zur Darst. von Farbstoffen dienen. (Patentbl. **16**. 758. DRP. 83 159. 23/9. 94.)

A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. M., Hessen, *Darstellung blauer basischer Farbstoffe.* In dem durch die Patente Nr. 74 918 und 82 921 geschützten Verfahren lassen sich auch Nitrosomonoalkyl-m-amidokresole verwenden. Man erhält auf diese Weise ebenfalls blaue Farbstoffe, welche sich analog den bereits früher dargestellten verhalten; insbesondere sind dieselben in allen untersuchten Fällen identisch mit den Prodd., welche nach Patentschrift Nr. 82 921 z. B. aus Benzolazoalkylamidokresolen

und aromatischen Diaminen oder Amidokresolen entstehen. (Patentbl. **16**. 715. DRP. 82 922. 28/11. 93. — V. Zus.-Pat. zu 74 918. 25/3. 92; vgl. C. **94**. II. 339, und IV. Zus.-Pat. zu 82 921 vorstehend.)

Société Anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de Saint-Denis, Paris, *Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen durch Einwirkung von Schwefel auf acetylierte aromatische Diamine.* Zur Darst. von substantiven, vom Gelb ins Braungelbe und Rotgelbe spielenden Farbstoffen erhitzt man acetylierte aromatische Diamine mit Schwefel allein oder mit Schwefel und Schwefelalkalien auf 200—300°. Die erhaltenen Farbstoffe besitzen identische Eigenschaften. Sie sind in W., den alk. Sulfiden, Sulfiten u. Bisulfiten l., dagegen in SS. unl. Die Verb. der neuen Körper mit den Alkalibisulfiten ist wenig beständig, sie verwandelt sich bereits bei 100° wieder in den ursprünglichen Körper. Zur Fixierung der Farbstoffe auf vegetabilischen Fasern ist ein Hindurchziehen durch ein oxydierendes Bad nötig. (Patentbl. **16**. 715. DRP. 82 748. 13/7. 94.)

H. Wichelhaus, Berlin, *Darstellung von Di-β-naphtochinonoxyd und Hydraten desselben.* Di-β-naphtochinonoxyd ($C_{10}H_{10}O_5$) bildet sich beim Erwärmen von 1 Teil β-Naphtochinon mit 4 Teilen Eisenchlorid, die in 40 Teilen Wasser gelöst sind, im Wasserbade. Kocht man es mit W., so bilden sich Hydrate, welche in h. W. ziemlich l. sind und bei Ggw. von SS., wie verd. Salzs., sich sofort wieder in das ursprüngliche Oxyd zurückverwandeln. Die Hydrate des Di-β-naphtochinonoxyds färben Wolle ohne Beize in schwachen Lagg. braun, in starken Lagg. schwarz, Seide dagegen immer rotbraun. Wolle wird ebenfalls rotbraun, wenn man auf Chrombeize färbt. (Patentbl. **16**. 716. DRP. 83 042. 4/12. 94.)

M. Wagner, Berlin, *Darstellung von Sprengstoffen aus Salpeter und Harzen.* Sprengstoffe, die salpetersaures Ammon mit Harzen, Paraffin etc. enthalten, leiden an dem Übelstand, daſs die eingeleitete Explosion sich nicht mit genügender Sicherheit der ganzen Sprengstoffmasse mitteilt. Eine vollständige Detonation soll nun dadurch gesichert werden, daſs man die Salpeterteilchen nicht völlig, wie bisher üblich, mit dem Harz etc. umhüllt. Salpeter und Harz werden in dieser Absicht, getrennt oder vermischt, in feines Pulver übergeführt und nach gründlicher Durchmischung nur bis zum beginnenden Schmelzen des Harzes erwärmt. (Patentbl. **16**. 706. DRP. 82 542. 26/8. 93.)

A. Mitscherlich, Freiburg i. B., *Darstellung von Klebstoffen aus Hornsubstanzen.* Keratinsubstanzen, wie Hörner, Klauen u. Hufe, werden in W. von über 100° gelöst. Der ungelöst gebliebene Teil der genannten Abfälle wird durch verd. Natronlauge in Lsg. gebracht. Diese Lsgg. werden durch den Gerbstoff der Ablauge der Sulfitzellstofffabrikation gefällt. Man kann auch die Hornkörper in sehr fein verteiltem Zustande mit Sulfitlauge behandeln, bis sie in Soda löslich geworden sind. Die entstandenen Gerbstoffverbindungen werden dann in W. mit wenig Soda gelöst und als Klebstoff benutzt. (Patentbl. **16**. 679. DRP. 82 498. 19/7. 93.)

J. Zuurdeeg, Freiburg i. B., *Färben und Wasserdichtmachen von Geweben.* Die Gewebe werden mit Abkochungen von Farbhölzern oder deren Extrakten warm getränkt, abgepreſst, getrocknet u. hierauf mit Kupferoxydammoniak oder Zinkkupferoxydammoniak behandelt u. rasch getrocknet, wobei sich die betreffenden Farblacke bilden und gleichzeitig die Gewebe wasserdicht werden. (Patentbl. **16**. 694. DRP. 82 623. 13/11. 94.)

J. K. Hill, Irvine, Ayrshire, *Verbesserungen in der Fabrikation von Seife und Glycerin.* Anstatt die Seife mit Chlornatrium auszusalzen, benutzt der Vf. einen Überschuſs von Ätznatron oder ein Gemisch desselben mit Natriumcarbonat für diesen Zweck und verwendet die von der Seife abgepreſste Lauge zur Verseifung neuer Mengen von Fett. Hat sich zuviel Carbonat gebildet, so wird dasselbe durch Ätzkalk wieder kaustisch gemacht. Man erreicht es so, daſs sich das Glycerin in der von der Seife abgepreſsten Lauge anreichert und leichter aus derselben wiedergewonnen werden kann. (EP. 17 860. 20/9. 94; J. Soc. Chem. Ind. **14**. 803. 30/9.) Bodl.

Schluſs der Redaktion: den 12. Nov. 1895.

Chemisches Central-Blatt.

1895 Band II. **Nr. 25.** **18. Dezember.**

Apparate.

P. Spies, *Kombination der Kolbenluftpumpe mit einer einfachen Quecksilberluftpumpe.* Die Kugel A (Fig. 91) wird durch einen an den Hahn H angesetzten dickwandigen Schlauch mit einer Kolbenluftpumpe verbunden und entleert. Das A und B verbindende Knierohr enthält zunächst kein Hg, so dafs auch das mit Schwefels.

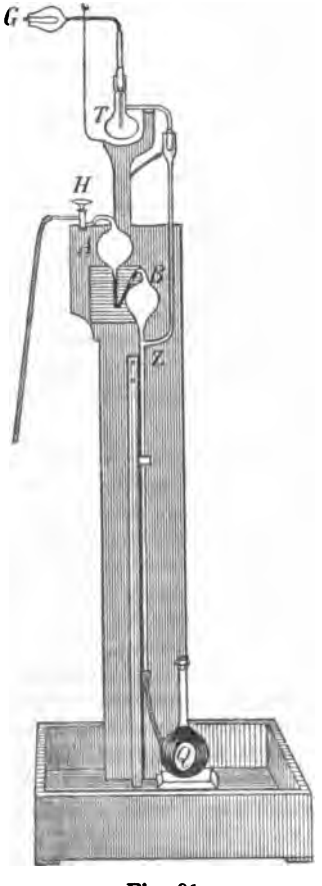


Fig. 91.

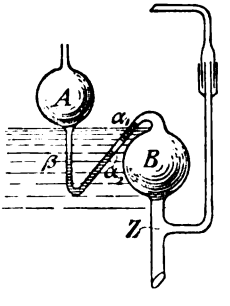


Fig. 92.

oder besser mit Phosphors. beschickte Trockengefäfs T und die Glühlampe G evakuiert werden. Die Schliffe, durch die das Trockengefäfs angeschlossen ist, sind mit Hg bedeckt. Während des Evakuierens steigt das Hg aus Q bis nahe unter Z; man

hebt alsdann Q empor, wodurch das Hg über Z hinaussteigt und die in B enthaltene Luft nach A drängt. Beim Senken von Q bleibt in dem Knierohr zwischen A und B ein Quecksilberfaden stehen, der das Zurücktreten der Luft aus A verhindert; es entsteht also in B ein Torricellisches Vakuum, mit dem T und G kommunicieren, sobald Punkt Z wieder frei wird. Sammelt sich bei wiederholtem Heben u. Senken von Q mehr Luft in A an, so wird diese von Zeit zu Zeit durch H entfernt. Die Messung des Vakuums geschieht in folgender Weise: Volum B sei 200 ccm (Fig. 92), Querschnitt des Rohres α_1 α_2 5 qmm, in A herrsche ein Druck von 10 mm Hg (leicht zu messen, indem man in B Torricellisches Vakuum herstellt und die beiden Schenkel des Quecksilberfadens im Knierohr vergleicht); während die Luft aus B nach A gedrängt wird, bilde sie eine Blase α_1 α_2 von 30 mm Länge, diese steht unter einem Druck, welcher dem vertikalen Abstand von α_2 und β entspricht, vermehrt um obige 10 mm; zusammen seien dies 40 mm. Alsdann ist Volum + Druck = 5. 30. 40. Dies muſs gleich sein dem ursprünglichen Volum 200000 ccm multipliziert mit dem fraglichen Druck in G, der sich in diesem Fall also zu 0,3 mm Hg ergiebt. — Die zu evakuierenden Gefäſse werden wie in der Figur die Lampe G angeschmolzen oder oberhalb des Schliffes mit Hilfe eines Schlauches angesetzt. Der Apparat, zu dessen Füllung man weniger als $^1/_2$ l Hg gebraucht, wird von E. Greiner-Berlin, Kieler Str. 23, geliefert. — (Zeitschr. f. physik.-chem. Unterricht **8**. 363—65. Berlin). Haefcke.

A. Bau, *Verwendung des Koch'schen Sterilisiercylinders als Wasserbad.* Vf. empfiehlt die Benutzung des Koch'schen Sterilisiercylinders in allen Fällen, in denen es sich um Digestion mehrerer Proben einer Fl. bei 100° handelt. Die Vorteile der Verwendung dieses Apparates ruhen in der Möglichkeit, eine mehr oder minder groſsen Anzahl von Unterss. — je nach Form und Gröſse der betr. Gefäſse — zu gleicher Zeit auszuführen, ferner in der hierdurch bedingten Ersparnis an Heizmaterial, sowie in der Garantie, daſs in allen im Apparat stehenden Gefäſsen die Temperatur konstant erhalten wird, u. endlich darin, die Verdunstung der zu untersuchenden Flüssigkeit auf ein sehr geringes Maſs zu beschränken. (Chem-Ztg. **19**. 2003. 6/11.) Meyer.

O. Bleier, *Über Gasbüretten mit automatischer Abmessung für leicht- und schwerlösliche Gase.* Die vom Vf. angegebene Gasbürette unterscheidet sich von der bisher üblichen Form dadurch, daſs sie genau 100 ccm hält, so daſs man das Gas nur durch sie hindurchstreichen zu lassen braucht, um das zu analysierende Volum abzumessen, und ferner dadurch, daſs sie auch für in der Sperrfl. (Wasser) lösliche Gase benutzbar ist. Die Bürette *A* (Fig. 93 S. 1107) trägt am unteren Ende einen Dreiweghahn *b*, welcher einerseits mit dem Niveaugefäſs *B*, andererseits mit der engen Auslaufspitze *c* kommuniziert. Bei der Benutzung wird die Bürette zunächst, wie üblich, mit W. gefüllt, dann durch Drehen des Dreiweghahnes die Verb. mit *c* hergestellt u. durch Öffnung des Quetschhahnes *a* das Gas in die Bürette eingelassen, während das verdrängte W. durch die Auslauföffnung abfließt. Sobald letzteres vollständig verdrängt ist, wird *a* und dann *c* geschlossen. Man hat dann genau 100 ccm unter Atmosphärendruck abgemessen. Bei in W. ll. Gasen müssen dieselben nach Verdrängung des Wassers noch kurze Zeit die Bürette durchströmen, bis das an den Glaswänden hängende W. gesättigt ist.

Vf. giebt ferner eine Modifikation der Bunte'schen Gasbürette an. Dieselbe besteht (Fig. 94 S. 1107) aus einer Meſsröhre mit einem Becheraufsatz. Dieselbe ist oben durch einen Zweiweghahn, unten durch einen einfachen Glashahn mit kapillarer W.-Auslaufspitze abgeschlossen. Der Raum zwischen den beiden Glashähnen beträgt 100,7—101,0 ccm. Wenn die Meſsröhre mit einem Gase das unter atmosphärischem Druck steht, vollständig gefüllt ist, stellt man die Verb. zwischen ihr u. dem Becher-

aufsatze her, in dem das W. bis zur Marke steht; dann wird das in der Meſsröhre befindliche Gas durch den Überdruck der Wassersäule von der Höhe *h* derart zusammengedrückt, daſs es ein Volum von genau 100 ccm einnimmt. Die Höhe *h* wird beim Anfertigen einer jeden Bürette empirisch bestimmt. — Bei der Handhabung der Bürette läſst man das Gasgemenge in die mit W. gefüllte Meſsröhre einströmen, wie oben angegeben. Während dessen füllt man in den Aufsatz die erste Absorptionsflüssigkeit, welche man, nachdem die Bürette mit Gas gefüllt ist, langsam eintreten läſst. Nach vollendeter Absorption und Nachwaschen mit W. läſst man das zweite Absorptionsmittel zufliefsen, während unten das erste abfliefst. Die Analysen von Gasgemengen leicht löslicher Gase (Luft + Salzsäure, schweflige S. und Ammoniak) die mit diesem Apparate ausgeführt wurden, ergaben sehr gute Resultate. — Lieferant: C. Desaga in Heidelberg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2423—27. 28/10. [Juli.] Heidelberg.) Meyer.

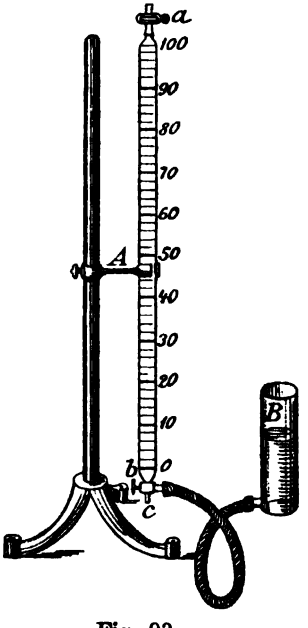


Fig. 93.

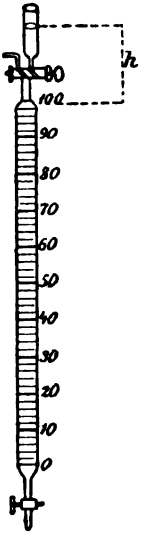


Fig. 94.

F. v. Siegroth, *Mitteilungen über die Wirksamkeit der elektrolytischen Apparate.* Vf. referiert nach einem Referat des „Electrician" über einige Mitteilungen von Hurter im J. of Soc. of Chem. Ind. 1895. Hurter empfiehlt als Maſs für die elektrolytische Produktion eines Stoffes den Ertrag in Kilogrammen für die Kilowattstunde, sowie die Anzahl der für 1 kg Prod. erforderlichen Kilowattstunden. Hurter beschreibt einige Verf. zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft der in den Zersetzungszellen auftretenden Polarisation, welche jedoch ebenso wie weitere Mitteilungen nichts Neues bieten. Bezüglich der von Hurter über Dauerhaftigkeit u. Widerstand von Kohlenplatten und -stäben angestellten Verss. und erhaltenen Resultate verweist Vf. auf das Original. Prüfung von Holz auf seine Brauchbarkeit für Diaphragmen ergab, daſs der Widerstand desselben zu groſs für diesen Zweck ist; eine Holzfläche von 0,006 Zoll Stärke zeigte bereits gleichen Widerstand wie ein Cementdiaphragma von 0,375 Zoll. (Das Referat vom Vf. ist vielfach, wahrscheinlich durch Miſsver-

ständnis des englischen Textes, so unklar, dafs HURTER's Resultate dadurch zum Teil unverständlich sind. D. Ref.) (Elektrochem. Ztschr. **1895**. 173—74.) SCHMITZ-D.

F Oettel, *Ein Maximumausschalter für das Laboratorium.* In dem Stromkreis sind die Quecksilbernäpfe *a* und *b* (Fig. 95) angebracht und durch den aus Kupferblech gebogenen Bügel *c* leitend verbunden. Wie in der Figur ersichtlich, ist das Umkippen des Bügels und dadurch herbeigeführte Stromunterbrechung durch Aufhängen des freien Bügelendes an dem durch die Führungsöse *F* laufenden Faden *e* verhindert. *e* ist an den im spitzen Winkel aufgebogenen, 20 mm langen u. mit Weichlot an die Kupferleitung gelöteten Nickelindraht *d* geknüpft. Bei einer durch die Dicke des Nickelindrahtes bestimmten Stromstärke gerät der Nickelindraht ins Glühen, der Faden brennt durch, *c* kippt um und unterbricht den Strom, zugleich durch Auffallen auf *g* ein Läutewerk in Thätigkeit setzend. Durch Wiederanknüpfen des Fadens wird der Strom wieder geschlossen. Werden *a* u. *b* aufser durch *c* noch durch einen Leitungsdraht verbunden, so tritt beim Durchbrennen des Fadens nur das Läutewerk in Funktion. Die Spannungsverluste durch den Nickelindraht sind sehr gering, da seine freie Länge nur 20 mm beträgt. Die Stromstärke, bei welcher der Draht glüht, ist für starke Kupferleitung wegen schnellerer Wärmeabführung etwas höher als bei schwacher; ein spitzwinkelig aufgebogener Draht glüht etwas leichter als ein gerade gespannter. Das Durchbrennen des Fadens erfolgt bei ungeänderter Anordnung recht zuverlässig bei derselben Stromstärke. Zum Erglühen eines Drahtes von 0,2 mm Durchmesser sind erforderlich 2,3 Ampère; 0,3 mm 3,5 Amp.; 0,4 mm 5,5 Amp.; 0,5 mm 7,0 Amp. (Ztschr. Elektrotechn. und Elektrochemie **1895** 317—18.) SCHMITZ-DUMONT.

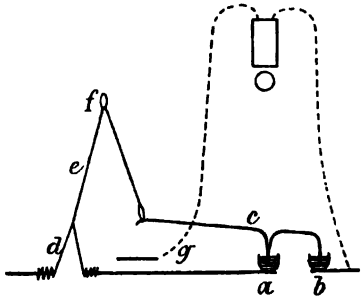


Fig. 95.

Hugo Michaelis, *Eine Modifikation des Liebig'schen Kühlapparates.* Eine Prioritätsreklamation. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 11/11. [30/10.].) FROMM.

M. Hagen, *Neuerung an Extraktionsapparaten.* Vf. hat einen dem KONINCK'schen App. (S. 745) im Prinzip ähnlichen Extraktionsapp. konstruiert. Fig. 96 S. 1109 veranschaulicht die Neuerung, angebracht bei einem SOXHLET'schen Apparate. Die Verb. des Extraktionskölbchens mit dem Apparat ist durch einen Quecksilberverschlufs hergestellt, die Verdichtung der Dämpfe durch einen inneren in der Verlängerung des Rohres *B* angebrachten Kühler. Die Verb. des Kühlers mit dem Apparate geschieht durch einen konischen Gummistopfen, der zugleich als Verschluß des Kühlers *C* dient. Der Abstand des Kühlers *C* von der Verlängerung des Rohres *B* beträgt gegenüber dem KONINCK'schen Apparat nur 2 mm, so dafs die Kühlfläche die denkbar gröfste ist, und die Länge des Kühlers auf nur 14 cm beschränkt werden konnte. Ätherdämpfe werden schon in zwei Drittel der Höhe des Kühlers vollständig verdichtet. Zur Zirkulation der Luft ist am oberen Ende des Apparates gegenüber dem Dampfrohr *D* ein Röhrchen angeschmolzen, das mit einem Chlorcalciumrohr in Verb. gebracht werden kann. Hat man nur geringe Substanzmengen zu extrahieren, so empfiehlt es sich, eine längere Kühlröhre, die den überflüssigen Extraktionsraum *E* ausfüllt, zu verwenden. Dem Apparat sind daher mehrere Kühlröhren von verschiedener Länge beigegeben.

Durch Zeichnung Fig. 97 wird ein Extraktionsapparat dargestellt, der zugleich als Kühler dienen kann. Der Extraktionskolben bildet in diesem Falle die Vorlage,

res *D*. Wird der App. als Extraktionsapparat oder Rückflufskühler ver ist diese Öffnung zu verschliefsen.

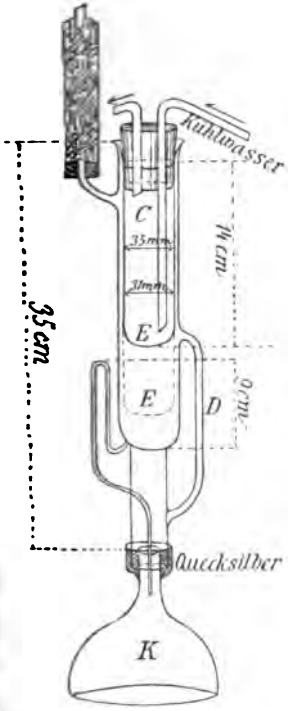


Fig. 96.

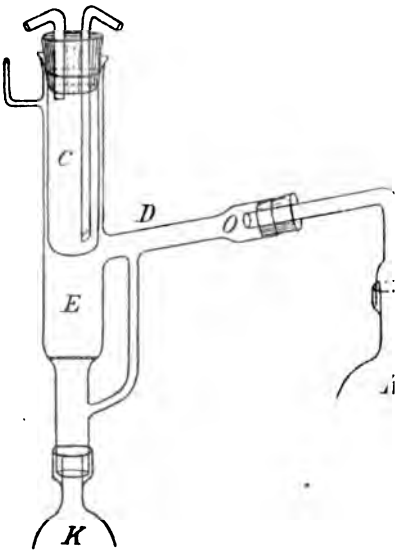


Fig. 97.

Zum Abdestillieren der Extraktionsflüssigkeit benutzt man bei Apparat iesen selbst als Kühler unter Verwendung des durch die Zeichnung veranschs Verbindungsröhrchens.

Beide Apparate werden von F. MOLLENKOPF, Stuttgart, angefertigt. (tg. 19. 2003—4. 6/11.) M

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Ostwald, *Die Überwindung des wissenschaftlichen Materialismus.* Form und Inhalt gleich hervorragende Vortrag, dessen Thema schon, noch Vortrag gehalten war, die Verhandlungen der Lübecker Naturforscherversa zu so anregenden gestaltete, kann hier im Auszuge nicht erschöpfend wieder noch weniger kritisch besprochen werden. Nur kurz soll die Disposition des eingeschlagenen Gedankenganges mitgeteilt werden. Als wissenschaftlichen lismus bezeichnet der Vf. die fast allgemein verbreitete Ansicht, dafs all erscheinungen auf Bewegungen von Atomen zurückzuführen seien, und dafs gabe der Naturwissenschaften sei, die Gesetze dieser Bewegungen zu erforschen

der Begriff der Materie aber ist ein rein hypothetischer. Das Gesetz der Erhaltung der Materie ist kein empirisches, da es den einfachsten Beobachtungen bei chemischen Umwandlungen widerspricht und nur durch willkürliche Annahmen mit diesen in Einklang gebracht werden kann. Eine Behauptung wie die, dafs im Eisenoxyd, welches keine von den Eigenschaften des Eisens und des Sauerstoffs besitzt, beide Stoffe enthalten seien, hält der Vf. für einen Nonsens, da alles, was wir von einem bestimmten Körper wissen, nur seine Eigenschaften sind. Die Annahme, dafs alle nicht mechanischen Vorgänge, wie die der Strahlung, der Wärme, der Elektrizität, des Magnetismus, des Chemismus thatsächlich mechanische seien, also auf Bewegungen von Atomen zurückzuführen, ist in keinem Falle erbracht. Es ist nicht möglich, die thatsächlichen Verhältnisse durch ein mechanisches Bild so darzustellen, dafs kein Rest übrig bleibt. Das wird speziell für die Optik nachgewiesen. Die Schwingungstheorie des Ä. ist abgelöst worden durch die elektromagnetische Lichttheorie. Ein Medium mit solchen Eigenschaften, wie sie der Ä. haben müfste, wenn man die Erscheinungen des Lichtes auf seine Bewegungen zurückführen will, ist nach Lord KELVIN's Rechnungen nicht stabil, d. h. überhaupt nicht existenzfähig.

Die Erkenntnis dieser negativen Ergebnisse bringt doch den Gewinn mit sich, dafs das „Ignorabimus" von DU BOIS REYMOND nicht länger aufrecht erhalten werden kann; es galt nur so weit, als es aussagte, dafs die Naturforschung nie alle Erscheinungen in ein System bewegter Massenpunkte auflösen kann. Ist die Aufgabe der Naturforschung aber eine andere, so ist ihr wieder freie unbegrenzte Bahn geöffnet. Ein allgemeiner Mangel aller mechanistischen Weltkonstruktionen ist, dafs die mechanischen Gleichungen die Vertauschung des Zeichens der Zeitgröfse gestatten, die wirklichen Vorgänge aber nie wirklich umkehrbar sind. Aufgabe der Naturwissenschaft ist es nicht, sich ein auf Hypothesen beruhendes Bild von den Vorgängen zu machen, sondern die Vorgänge durch wirkliche, aufweisbare, meſsbare Gröfsen mit einander in Beziehung zu setzen, so dafs die einen aus den anderen gefolgert werden können. Das ist nur möglich mit Hilfe der Energetik. Nur die Energie ist real, insofern wir mit unseren Sinnen nur Energiedifferenzen wahrnehmen und niemals Materie. Über den Zusammenhang der verschiedenen Energiearten sollen keine Voraussetzungen gemacht werden, als die durch das Gesetz von der Erhaltung der Energie gegebenen. Dadurch gewinnen wir gröfsere Freiheit, die verschiedenen Energiearten, ihre Ähnlichkeiten und Unterschiede, zu studieren, und nur hierdurch wird eine hypothesenfreie Naturwissenschaft ermöglicht. Wir sollen bei allen Vorgängen nur danach fragen, welches die Art, und welches die Menge der ein- und austretenden Energie ist. Alle Gleichungen, die zwei oder mehrere Erscheinungen auf einander beziehen, sind notwendig Gleichungen zwischen Energiegröfsen; andere sind überhaupt nicht möglich. Auch die Energetik ist nicht zum Verständnis der Natur ausreichend, auch die bisher bekannten Gesetze der Energie werden nicht alle Erscheinungen darstellen können. Es existieren wahrscheinlich Prinzipien, die über die bekannten Hauptsätze der Energetik hinausgehen, aber diese nicht aufheben, sondern nur als besonderen Fall einschliefsen. (Naturforscher-Vers. Lübeck [20/9.*]; Z. Physik. Chem. **18**. 305—20. 1/11.) BODLÄNDER.

Robert E. Baynes, *Der Zusammenhang zwischen den Gesetzen von Boyle, Gay-Lussac, Joule etc.* Gegenüber den Ausführungen von BAKKER (S. 749) hebt der Vf. hervor, dafs keineswegs aus jedem der fünf Gesetze alle anderen unbedingt zu folgern wären. Es müssen immer dem gewählten Gesetze noch ein oder mehrere andere Gesetze zugefügt werden. (Z. Physik. Chem. **18**. 335—36. 1/11. Oxford.) BODL.

C. Bohn, *Über Flammen und leuchtende Gase.* Der von TECLU (**92**. I. 49) angegebene Brenner, bei welchem die Luft durch einen am Fufse befindlichen verstellbaren Kegelmantel zutritt, gestattet die Beobachtung von fünf Teilen der Flamme.

Man kann die einzelnen Teile noch besser beobachten, wenn man auf die aus einem Schlitz austretende scheibenförmige Flamme in der Richtung des Schlitzes sieht. Der Vf. beschreibt zahlreiche mit Hilfe des Spektroskops gemachte Beobachtungen der Flammen von Leuchtgas, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Schwefelkohlenstoff. Die Angabe, dafs leuchtende Gase und Dämpfe immer diskontinuierliche Spektren geben, ist nicht richtig. Bei gewöhnlicher Verbrennung geben sie kontinuierliche Spektren, nur bei der explosiven Verbrennung der KW-Stoffe, die in dem Mantel des Innenkegels auftritt, beobachtet man Bandenspektren. Es mufs, damit dieses Spektrum auftreten kann, Kohlenstoff und Wasserstoff verbunden sein. Gemische von Kohlenoxyd mit Wasserstoff geben das Spektrum ebensowenig, wie die einzelnen Gase oder wie Schwefelkohlenstoff. Dagegen treten Bandenspektren beim Durchgang von Induktionsfunken durch verdünnte Gase und Dämpfe auf. Die kohlenstoffhaltigen Gase geben nicht identische, sondern nur ähnliche diskontinuierliche Spektren, und die Unterschiede in den Spektren verschiedener Gase sind gröfser, als die an demselben Gase durch Abänderung der Dichte, der Dicke der leuchtenden Schicht und der Temperatur hervorgebrachten Änderungen. Es ist deshalb auch nicht möglich, ein bestimmtes Bandenspektrum des Kohlenstoffes anzugeben. (Z. Physik. Chem. **18**. 219—39. 1/11. Aschaffenburg.) BODLÄNDER.

H. Ebert, *Ableitung der Induktionsgesetze auf energetischem Wege.* Es sind für die magnetischen und elektrischen Erscheinungen zahlreiche mechanische Hypothesen aufgestellt worden, nach denen entweder die elektrische Energie die Form der kinetischen, und die magnetische die Form der Distanzenergie hat, oder nach denen das Umgekehrte statt haben soll. Vom Standpunkt der Energetik sind magnetische und elektrische Energie gegebene Formen der Energie, welche selbständig neben anderen Formen der Energie, z. B. denen der Mechanik stehen. Der Vf. leitet aus den drei Hauptsätzen der Mechanik die Gleichungen der elektromagnetischen Energie ab und bestimmt eindeutig die Faktoren der elektromagnetischen Energie. Die elektromagnetische Energie eines stationären geschlossenen linearen Stroms hängt von der Stromstärke und der Gesamtzahl von Kraftlinien ab, welche durch die Öffnung seines materiellen Trägers hindurchgeht. Eine Energieübertragung in einem Magnetfelde, in welchem sich mehrere gleichartige Stromträger befinden, kommt nur zu stande, wenn ein Träger eine andere Stromstärke hat, als die andere. Werden alle Träger von derselben Stromstärke durchflossen, so bewegen sie sich mit gleicher Geschwindigkeit. Da Geschwindigkeitsunterschiede und damit die Möglichkeit der Energieübertragung nur bei verschiedenen Stromintensitäten möglich sind, ist die Stromintensität der Intensitätsfaktor der elektromagnetischen Energie. Die Zahl der Kraftlinien, die durch eine Stromschleife oder einen Leiterkreis gehen, hat das wichtigste Merkmal der Kapazitätsfaktoren aller Energien, dafs bei Aufnahme oder Abgabe von Energie von einem Gebilde an ein anderes der Gesamtbetrag nicht geändert wird. Die Kraftlinienzahl eines Feld wird in einer Region um ebenso viel vermehrt, als sie sich in einer anderen vermindert. Es ist also die Kraftlinienzahl der Kapazitätsfaktor der elektromagnetischen Energie. Hieraus leitet der Vf. die wichtigsten Formeln für die elektromagnetischen Erscheinungen ab. (Z. Phys. Chem. **18**. 321—30. 1/11. Kiel.) BODLÄNDER.

J. H. Gladstone, *Spezifische Brechung und das periodische Gesetz mit bezug auf Argon und andere Elemente.* Der Vf. hat früher gezeigt, dafs das spezifische Brechungsvermögen der Elemente gewöhnlich im umgekehrten Verhältnis zu ihrem Verbindungsvermögen steht, und dafs die spezifischen Brechungsvermögen der Elemente im allgemeinen eine periodische Funktion ihrer Atomgewichte sind. Das spezifische Brechungsvermögen des Argons ist nach Rayleigh 0,158. Ist das Atomgewicht des Argons 19,94, so ist die Molekularrefraktion 3,15. Wenn A = 19,94,

so ordnet sich Argon nach dem spezifischen Brechungsvermögen hinter die Elemente, bei denen dasselbe mit steigendem Atomgewicht fällt, und vor diejenigen, bei denen es mit dem Atomgewicht steigt: C = 0,417, N = 0,236, O = 0,194, F = 0,03, A = 0,158, Na = 0,209. Wäre das Atomgewicht des Argons doppelt so groſs, so würde es in der Nachbarschaft des Calciums, dessen Molekularrefraktion 10,0, und dessen spezifisches Brechungsvermögen 0,248 ist, nicht an die passende Stellung kommen.

Die Angabe, daſs das spezifische Brechungsvermögen der einwertigen Metalle im allgemeinen der Quadratwurzel aus ihrem Atomgewicht umgekehrt proportional ist, wurde durch weitere Unterss. bestätigt. Das Prod. aus beiden Gröſsen ist 1,3. Bei den Erdmetallen der 2. Reihe gilt dasselbe Gesetz; das Prod. ist hier 1,4. Für die Halogene gilt das Gesetz nicht. Eisen, Palladium, Platin und Gold geben weit höhere Prodd., und daraus folgt, daſs Gold nicht in die erste Gruppe des periodischen Systems gehört. — Die Refraktion eines in W. gelösten Salzes der metallischen Elemente der ersten und zweiten Gruppe des periodischen Systems nimmt bei der Verd. zu, die der Metalle der Gruppe VIII nimmt bei der Verd. ab. (British Assoc. Ipswich Meeting [Sections A und B; Chem. News **72**. 223—24. 8/11.) BODLÄNDER.

Lord Rayleigh, *Über die Refraktion und Zähigkeit von Argon und Helium.* Es wurden 3 Liter Argon durch die Einw. elektrischer Funken und überschüssigen Sauerstoffs vom Stickstoff befreit; das so dargestellte Gas hatte genau dieselbe Dichte, wie das durch Magnesium aus Luft abgeschiedene. Der Brechungsindex des Argons wurde nach der Interferenzmethode bestimmt, er beträgt 0,961, bezogen auf trockene Luft = 1. Der Brechungsindex des Heliums aus Cleveït ist 0,146, also der kleinste, bisher bei irgend einem Gase beobachtete. Die Zähigkeit des Argons ist 1,21, die des Heliums 0,96 bezogen auf Luft = 1. Das aus den Quellen von Bath abgeschiedene, bisher für Stickstoff gehaltene Gas ist leichter, als „Stickstoff" aus der Luft. Es wurde dadurch wahrscheinlich, daſs das Gas Helium enthält, und dieser Schluſs wurde durch die Spektralanalyse bestätigt. (British Assoc. Ipswich Meeting [Sections A und B]. Chem. News **72**. 223. 8/11.) BODLÄNDER.

Schuster. *Über die aus dem Charakter des Spektrums eines Gases zu gewinnende Erkenntnis des einfachen oder zusammengesetzten Charakters des Gases.* Die Diskussion über diesen Gegenstand wurde von dem Vf. damit eröffnet, daſs er auf die Schwierigkeit hinwies, die einfache oder zus. Natur eines Gases nach seinem Spektrum zu beurteilen, solange noch nicht ermittelt sei, warum einfache einatomige Gase, wie das Quecksilber, ein so kompliziertes Spektrum hätten. RUNGE verweist demgegenüber auf seine gemeinsam mit Paschen angestellten Unterss. über das Spektrum des Gases aus Cleveït. Danach ist Helium sicher kein einfaches Element, sondern besteht aus zwei und nicht mehr als zwei Elementen. Das Spektrum des Gases aus Cleveït besteht aus zwei Systemen, die je drei Gruppen von Linien enthalten. Die Linien des einen Systems sind doppelt, die des anderen einfach. Durch Diffusion kann man das Gas in zwei Fraktionen zerlegen, in deren einer die doppelten Linien, in deren anderer die einfachen Linien an Intensität abnehmen. Das Gas mit der Doppellinie D_3, das eigentliche Helium, diffundiert langsamer, als die Substanz, die einfache Linien liefert. In der Debatte fanden die Unterss. von RUNGE durch Rayleigh, Stoney und Armstrong lebhafte Anerkennung. (British Assoc. Ipswich Meeting [Sections A und B]. Chem. News **72**. 224—25. 8/11.) BODLÄNDER.

Edwin A. Hill, *Einige nachträgliche Bemerkungen über Argon und Helium.* (Vgl. S. 11). Der Vf. ergeht sich in Spekulationen über die Natur der beiden Stoffe, ohne experimentelles Material zu ihrer Kenntnis zu liefern. Es werden nochmals die

Gründe angeführt, die dagegen sprechen, aus der Unters. der Klangfiguren auf die Einatomigkeit des Gases zu schliefsen. Argon habe als Gas von sehr niedrigem Siedepunkt gröfsere Analogie zu Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Fluor, als zu den Metallen, namentlich zeigt sich diese Zugehörigkeit in der für die Metalloïde charakteristischen geringen Differenz zwischen F und K. Auch die Unterss. von Deeley über das Brechungsvermögen des Argons sprechen dafür, dafs Argon zweiatomig ist und mit dem Atomgewicht 20 in die achte Gruppe des periodischem Systems gehört. Der Vf. glaubt, dafs ebenso wie Helium auch Argon aus einem Gemisch mehrerer Stoffe bestehe. (Am. J. Science, Silliman. [3]. **50**. 359—76.) Bodl.

Organische Chemie.

André Brochet, *Einwirkung von Chlor auf den normalen Propylalkohol.* In gleicher Weise wie früher (S. 356) wurde aus dem Propylalkohol neben Chlorpropionaldehyd asymmetrisches Dichlorpropyloxyd, $CH_2.CHCl.CHCl.O.CH_2.CH_2.CH_3$, leicht bewegliche Fl., von charakteristischem Geruch, K_{15}. 80°, K_{761}. 176°, D^{15}. 1,129, n_D^{16}. 1,447. Durch Einw. von W. entsteht ein Gemisch von α-Chlorpropionaldehyd und Chlordipropylpropional. — *α-Chlorpropionaldehyd.* Durch fraktionierte Destillation der nach der Gleichung:

$$2[CH_2.CHCl.CHCl.O.C_3H_7] + H_2O = CH_3.C.Cl.COH + CH_3.C.Cl.CH(OC_3H_7)_2 + HCl$$

erhaltenen Prodd. erhält man eine zwischen 85° und 90° sd. Fraktion, welche vom Wassergehalt erst durch Mischen mit konz. H_2SO_4, welche auf —20° abgekühlt war, befreit wird. Der reine Aldehyd hat K_{755}. 86°, D^{15}. 1,182, n_D^{17}. = 1,431, Geruch erinnert an Chloral. Durch Einwirkung von SS. konnte der Aldehyd nicht, wie die chlorierten Aldehyde der Fettreihe, polymerisiert werden, beim längeren Stehen erhöht sich jedoch das Molekulargewicht des Aldehyds. Durch Kochen mit $KMnO_4$ wurde die Konstitution des Aldehyds bestimmt, derselbe wird nach der Gleichung:

$$C_3H_3.CHCl.COH + O_2 = CH_3.COOH + HCl + CO_2$$

oxydiert. — *Chlordipropylpropional, $CH_3.CHCl.CH(OC_3H_7)_2$*, farblose Fl., K_{755}. 203°, D^{15}. 0,990, n_D^{16}. = 1,430, sehr beständige Verb. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 648—50. [4/11.*] Ecole de Physique et de Chimie industrielles.) Hesse.

C. A. Lobry de Bruyn, *Über den Kochpunkt des Nitroglycerins.* Vf. erwärmt einige Kubikzentimeter Nitroglycerin in einem Siedeölbchen mit Hilfe eines Glycerinbades auf 160° u. versucht, es so bei einem Druck von 15 mm zu destillieren. Unter diesen Bedingungen destilliert Nitroglycerin zwar nicht, fängt aber eben an, sich zu verflüchtigen. Vf. hat eine Wasserstrahlpumpe zum Evakuieren verwendet und glaubt, dafs mit Hilfe einer Quecksilberluftpumpe das Nitroglycerin destilliert werden kann. Aus dem erreichten negativen Resultat ergiebt sich, dafs der von Champion u. Leygue für gewöhnlichen Druck bestimmte K. 185° nicht der Wirklichkeit entsprechen kann. Vf. glaubt, dafs der Fehler in der von jenen Autoren verwendeten Methode liegt. Auch die Zahlen für die Dampfspannung des Nitroglycerins von Champion u. Lorm stehen nicht im Einklang mit den Erfahrungen des Vf.'s. Es scheint, dafs bei der Ermittelung jener Zahlen Spuren nitroser Dämpfe eine Rolle gespielt haben. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**. 131—33. [Mai]. Amsterdam. Marine-Lab.) Fromm.

V. Valentin, *Über α-α-β-Trihalogenbuttersäuren aus den geometrisch-isomeren α-Halogencrotonsäuren.* 1. *α-α-β-Trichlorbuttersäure* aus den α-Chlorcrotons. Die beiden α-SS. (F. 99,2 und 66,5°), in CS_2 gel., mit Cl gesättigt, ergaben die gleiche

α-α-β-Trichlors., F. 59,5—60°, rhombische Täfelchen, identisch mit der von Kalm[illegible] und Pinner dargestellten. Das neutrale Na-Salz zers. sich schon unter 100°. Cl entweicht, u. als Destillat resultiert α-α-Dichlorpropylen, $CH_3.CH:CCl_2$, [illegible] Judson beim Kochen des Ag-Salzes mit W. erhalten, **70.** 809), ein schweres, [illegible] nehm ätherartig riechendes Öl, nimmt beim Stehen an der Luft unangenehm [illegible] Geruch unter Entw. von HCl an. — 2. *α-α-β-Tribrombuttersäure* aus der α-Brom-crotonss. Analog der Cl-Verb. geben beide α-α-SS., in CS_2 mit Br behandelt, die gleiche S., $C_4H_5BrO_2$, F. 115—115,5° (nach Michael und Pendleton 115,5 bis 116°). Das Na-Salz, in wss. Lsg. erhitzt, zers. sich bei noch niedrigerer Temperatur, wie die entsprechende Cl-Verb., und ergiebt ohne Schwierigkeit 75% der berechneten Menge α-α-Dibrompropylen, $C_3H_4Br_2$, K. 125—126°, schweres, farbloses Öl von angenehmem Geruch, der an der Luft schnell unangenehm scharf wird, wobei Hilfe entweicht. — Verhalten der α-α-Dihalogenpropylene gegen alkoh. KOH-Lsg. Werden diese Verbb. mit einem Überschufs an KOH in absolutem A. im Rohr auf 150° erhitzt, so ist die Br-Verb. nach 12 Stdn. vollkommen, die Cl-Verb. nach 4 Tagen nur teilweise in Allylen verwandelt:

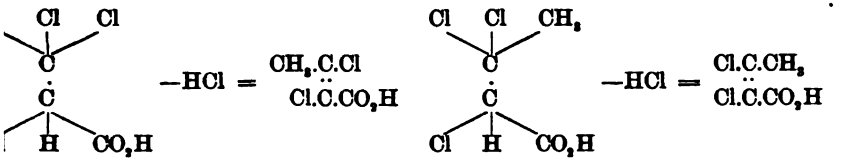
$$2CH_3.CH:CCl_2 + 5KOH + C_2H_5OH = 4KCl + C_2H_3O_2K + 4H_2O + 2CH_3.C{\equiv}CH.$$

Dasselbe wurde durch seine Ag-Verb. identifiziert. Bildung von Propion[illegible] bei der Rk. konnte nicht festgestellt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2951—55. 11/11. [26/10.] Chem. Lab. d. Univ. Leipzig.) Schmitz-Dumont.

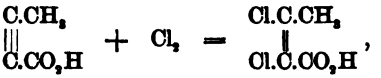
Wl. Szenic und **R. Taggesell**, *Über Derivate der β-Chlorcrotonsäure. α-β-β-Trichlorbuttersäure*, $CH_3.CCl_2.CHCl.CO_2H$, rhombische Tafeln, F. 51,5—52°, zerfällt unter W. zu einem schweren, in viel W. klar l. Öl, ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., CS_2; wird aus den beiden β-Chlorcrotonss. durch Sättigen der Lsg. in CS_2 mit Cl erhalten. In wss. Lsg. wird die Säure durch granuliertes Zn langsam verändert; Vff. erhielten nach sechswöchentlichem Stehen dieser Lsg. mit Zn und Ausäthern des Reaktionsprod. eine krystalline M., welche durch Dest. mit Wasserdämpfen in einen leicht u. einen schwer flüchtigen Bestandteil zerlegt wurde; ersterer erwies sich als β-Chlorisocrotons., letzterer als β-Chlorcrotons. α-β-β-Trichlorbutters. lieferte also bei Entziehung von 2 Cl in überwiegender Menge die β-Chlorisocrotonsäure neben etwas der normalen β-S. Die wss. Lsg. des α-β-β-trichlorbuttersauren Na, hergestellt durch Sättigen der Lsg. der S. mit Na_2CO_3 giebt, zum Sd. erhitzt, unter CO_2-Abspaltung ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl, *α-β-Dichlorpropylen* (65% Ausbeute der Theorie). Dieses mit Cl gesättigt, lieferte das *Tetrachlorpropan*, $CH_3.CCl_2.CHCl_2$, K. 153—154°, dessen Identität mit dem von Borsche und Fittig aus PCl_5 und Dichloraceton erhaltenen erwiesen wurde durch die leichte Verwandlung in das Trichlorpropylen, $CH_3.CCl:CCl_2$(?), K. 115°, mittels KOH. Das obige Dichlorpropylen zeigt nur gleiches K. 84—86°, wie das isomere Akroleïnchlorid, $CH_2:CH.CHCl_2$, mufs indessen nach seiner Entstehung $CH_3.CCl:CHCl$ sein, wonach es strukturidentisch mit dem von Friedel und Silva aus gechlortem Chloracetol durch Erhitzen mit Wasser gewonnenen Dichlorpropylen, K. 75°, wäre. Abspaltung von HCl aus der α-β-β-Trichlorbuttersäure, bewirkt durch Versetzen der alkoh. Lsg. der S. mit alkoh. Lsg. von 2 Mol. KOH, ergab eine durch Behandeln mit PAe. (K. 40—45°) in eine ll. und eine swl. S. zerlegbare Krystallmasse. Die in weitaus gröfserer Menge entstandene ll. Säure, F. 75,5°, ist *α-β-Dichlorcrotonsäure*, $CH_3.CCl:CCl.CO_2H$, mit zentrisch-symmetrischer Stellung der Chloratome, entstanden nach der Gleichung I.; die in geringerer Menge entstandene swl. S., F. 92°, ist α-β-Dichlorcrotonsäure mit korrespondierender oder plansymmetrischer Stellung der Chloratome, entstanden aus der zweiten Konfiguration der α-β-β-Trichlorbuttersäure

bei 24-stünd. Kochen mit fein granuliertem Zn nur 11,74% Cl entzogen, während

I. II.



swl. S., F. 92°, in beiden Fällen fast vollkommen das Cl abspaltete. Für die S. 2° ergiebt sich die Konfiguration II., abgesehen von der leichten Zersetzbarkeit der von den Vff. ausgeführten Darst. dieser Verb. durch Addition von Cl zu rolsäure:



ie aus der Umkehrung dieser Rk. Hiernach bezeichnen die Vff. die S. F. 92° α-β-Dichlorcrotonsäure, die S. F. 75° als α-β-Isodichlorcrotonsäure. h die letztere lieferte Tetrols., als sie 30 Tage mit Zn gestanden und hierauf das isch 100 Stdn. erwärmt wurde. Beide SS. sind weifse Krystallmassen, ll. in A., CS_2, Chlf., Bzl., Lg., zerfliefsen unter wenig W. zu einem farblosen Öl, das sich 25 Tln. W. klar löst. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2665—72. 11/11. [26/10.] I. m. Univ.-Lab. Leipzig.) SCHMITZ-DUMONT.

F. Krafft u. **W. A. Dyes**, *Über konstant siedende u. krystallisierbare Gärungschsäure.* Den Vff. ist es gelungen, durch Destillation der käuflichen Milchsäure er sehr geringem Druck reines (von Anhydrid freies) Milchsäurehydrat herzustellen. n Evakuieren wurde die v. BABO'sche Wasserquecksilberluftpumpe benutzt. Der stillierkolben hatte ca. 15 cm Steighöhe; an demselben waren mehrere Kugeln mit arf ausgeglühtem Chlorcalcium angeschmolzen. Das Dampfableitungsrohr war ca. m über der Kugel angesetzt. Als Heizbad diente WOOD'sches Metall. Der Druck App. betrug 0,5—1 mm. Bei der dritten Destillation ging die Milchs. bei einer mperatur des äufseren Metallbades von 90—100°, vollständig zwischen 82—85° über, d zwar trat nicht ein eigentliches Aufkochen, sondern ein äufserst beschleunigtes rdampfen ein. Der sirupöse Inhalt der vom Destillierkolben abgeschnittenen und t verschlossenen Vorlage begann in einer Kältemischung nach einigen Stunden ine Krystallmengen abzuscheiden. Dieselben wurden abgepreſst und im kalt geltenen Exsikkator getrocknet. Die Analyse ergab die Zus. $C_3H_6O_3$, F. 18°. Die uptschwierigkeiten, welche bei der Reindarstellung der Milchsäure auftreten, sind erseits ihre starke Hygroskopizität und andererseits die entgegengesetzte Eigenaft, schon beim Stehen in der Kälte unter Bildung von Milchsäureanhydrid und n Laktid W. abzuspalten. — Weitere Verss. betreffen das Mafs der Hygroskopizität r Milchs.; dieselben sind von geringerem Interesse als die Thatsache, dafs man rch Trocknen im Vakuumexsikkator (15—20 mm) bei Zimmertemperatur die Entsserung der Milchs. bis auf 95% Säuregehalt treiben kann. In kleineren Mengen)—20 g) erhält man bei der Destillation mit der gewöhnlichen Wasserluftpumpe 4—15 mm) eine 98—99%ige und krystallisationsfähige S. Doch bedarf es zur Erichung dieses Reinheitsgrades besonderer Vorsichtsmafsregeln, welche eingehend

erörtert werden. Ebenso werden detaillierte Angaben für die Ausführung der Destillationen mit der BABO'schen Pumpe gemacht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2589 bis 2597. 28/10. [17/10.] Heidelberg.) MEYER.

C. A. Bischoff, *Studien über Verkettungen.* I. *Alkylierung des Malon- und Acetessigsäureesters.* Zur Stütze seiner dynamischen Hypothese studiert Vf. den quantitativen Verlauf der Verkettungsrkk. zwischen Malonsäureester und Acetessigester einerseits und Halogenalkylen andererseits. Aufser der normalen Verkettung finden bei diesen Rkk. noch Nebenrkk. statt; nämlich Verseifung des Ausgangsesters, Verseifung des Endprod., Überführung des Halogenalkyls in Äther, Abspaltung von Halogenwasserstoff aus dem Halogenalkyl, Austausch der Alkylreste am Carboxyl durch Halogenalkyle. Durch eine Reihe von Verss. stellt Vf. fest, wie viel jedesmal vom normalen Verkettungsprod. entstanden ist. Man erhält aus Jodmethyl und Natriummalonsäurediäthylester 80% Methylmalonsäurediäthylester, analog 75% Methylmalonsäuredimethylester. Aus Acetessigester und Jodmethyl entstehen 76%, bei Verwendung von Bromäthyl nur 46,4% Methylacetessigsäureäthylester, nebenbei merkliche Mengen des Methylesters. Äthylmalonsäurediäthylester entsteht in einer Ausbeute von 73—80% bei Verwendung von Brom- oder Jodäthyl. Äthylacetessigsäureäthylester entsteht aber in einer Ausbeute von 60% bei Verwendung des Bromids, dagegen zu 85% bei Verwendung des Jodids. Propylmalonsäurediäthylester entsteht so zu 61—75%, Propylacetessigsäureäthylester zu 72,4—78%. Auffällige Unterschiede bei der Alkylierung der Ester ergeben sich erst beim Arbeiten mit Isopropyljodid, bezw. Bromid. Während von diesen Halogenalkylen Natriummalonsäureester zu 77—85% in Isopropylmalonsäurediäthylester (I.) übergeführt wird, wird Natriumacetessigester durch das Bromid so gut wie gar nicht alkyliert, dagegen durch das Jodid in reichlicher Menge in Isopropylacetessigsäureäthylester (II.) übergeführt. Vf. sucht den Grund dafür in den räumlichen Bedingungen. Beim substituierten Malonsäureester sind die „kritischen Stellen" 5 und 6 System I. zweimal von Kohlenstoff-

I.	II.
1 2 1	1 2 1
C.C.C	C.C.C
+	+
C.C.O.CO.C.CO.O.C.C	C.C.C.CO.O.C.C
7 6 5 4 3 4 5 6 7	5 4 3 4 5 6 7

und Sauerstoffatomen besetzt, beim substituierten Acetessigester dagegen einerseits von Kohlenstoff und Sauerstoff, andererseits von Kohlenstoff und Kohlenstoff; diese letztere Konfiguration ist nach Vf. die weniger begünstigte. Isopropylbromid bietet andererseits günstigere Bedingungen, als das Jodid, weil nach der Ansicht des Vf.'s bei diesen Verbb. räumliche Unterschiede vorhanden sind, die sich von der Verwandtschaft des Jods und Broms zum Wasserstoff ableiten lassen. Bei der Darst. des Butylmalonsäurediäthylesters, K_{772}. 236—237°, erhält Vf. die schlechtesten Ausbeuten von allen mit normalen Jodüren angestellten Versuchen. Hier sind die „kritischen Stellen" 1—5 und 1—6 alle von Kohlenstoffatomen besetzt. Isobutylmalonsäurediäthylester entsteht in schlechter Ausbeute, Isobutylacetessigsäureäthylester mit dem Bromür zu 6%, mit dem Jodür zu 66%. Dieselben theoretischen Gründe! Pseudobutylchlorid reagiert mit Natriummalonsäureestern unter Bildung von verschiedenen Prodd., z. B. Butylen, der alkylierte Ester entsteht so gut wie gar nicht, dieselbe Erscheinung beobachtet man beim Natriumacetessigester. Die Isoamylhalogene reagieren dagegen aus räumlichen Gründen wieder weit besser. Aus denselben Gründen tritt die Verkettung des Tertiäramylrestes mit dem Malonsäureester nur in geringem Mafse, mit dem Acetessigester gar nicht ein; im ersteren Falle wurden Trimethyläthylen und Amylen, im letzteren Amylen und Dehydracets. nachgewiesen. Allyl-

malonsäureester entsteht in guter, Allylacetessigester in mäfsiger Ausbeute. Vf. zieht aus dem Verlauf dieser Vers. den folgenden Schlufs: „Bei Verkettungen von Kohlenstoffketten wird der Verlauf der Rk. mit bestimmt durch die Besetzung der kritischen Stellen 1—5 und 1—6 durch Kohlenstoffatome. Je mehr dieser Atome sich an diesen Stellen befinden, desto gröfseren Schwierigkeiten begegnet die Verkettung." (Ber. Dtsch chem. Ges. **28**. 2616—31. 11/11. [21/10.*] Riga. Chem. Lab. des Polytechnikums.) FROMM.

Henry B. Hill und **Josef Torray**, *Über die Bildung von s-Trinitrobenzol und p-Nitrophenol aus Nitromalonsäurealdehyd.* Vff. haben (Ber. **15**. 1906) einige Körper beschrieben, welche durch die Einw. von salpetrigsaurem Kalium oder Natrium auf die *Mukobromsäure* erhalten wurden. Es hat sich herausgestellt, dafs die einfachste dieser Verbb. (aus Mukobroms. und salpetrigs. Na) das Natronsalz des Nitromalonsäurealdehyds, $CHO.CNaNO_2.CHO$, ist. Beim Vers., den Aldehyd durch HCl aus dem Salz in Freiheit zu setzen, bildete sich *s*-Trinitrobenzol, F. 121°, unter Abspaltung von Ameisens.; durch Einw. von Aceton und Natronlauge tritt Kondensation unter Bildung von p-Nitrophenol ein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2597—99. 28/10. [5/10.] Harvard-Univ.) MEYER.

C. Montemartini, *Synthesen in der Reihe der Adipinsäuren.* (Vorläufige Mitteilung.) Durch Einw. von γ-Chlorbuttersäureester auf Natriummalonsäureester erhält Vf. den Äthyläther einer dreibasischen S., K_{18}. 175—176°, D^{15}. 1,0726, welcher bei der Verseifung mit alkoh. KOH die dreibasische Säure:

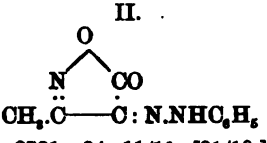
$$\begin{array}{l}\text{COOH}\\ \text{HC.CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{COOH}\\ \text{COOH}\end{array}$$

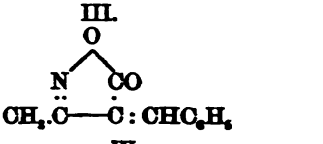
liefert. Diese S. schm. bei 130° unter Entw. von CO_2, krystallisiert aus einem Gemenge von Bzl. und Essigester, liefert krystallisierende Silber- und Calciumsalze und wird durch Destillation in vacuo in *Adipinsäure* übergeführt. — Durch Einw. von γ-Chlorbuttersäureester auf Natriummethylmalonsäureester entsteht ein analoger Triäthylester, K_{12}. 181—183°; die zu diesem gehörige dreibasische S. liefert bei der Dest. in vacuo ein Öl, dessen analytische Werte auf die zweibasische S. $C_7H_{12}O_4$ stimmen und den K_{22}. 220° zeigt. Bei längerem Verweilen über H_2SO_4 scheiden sich aus dem Öl Krystalle, F. 63—64°, ab, welche identisch sind mit der von BONE und PERKIN (**95**. I. 205) auf anderem Wege gewonnenen *α-Methyladipinsäure*. Auch das von diesen Krystallen abfiltrierte Öl zeigt die gleiche Zus. Da weder das Öl in die Krystalle, noch die letzteren in das Öl übergeführt werden können, so betrachtet Vf. die beiden Verbb. nicht für stereoisomer, sondern nur für isomer. Beide SS. liefern mit Acetylchlorid ein wenig beständiges, in W. unl., flüssiges Anhydrid. — Aus γ-Chlorbuttersäureester u. Natriumäthylmalonsäureester entsteht ein Triäthyläther, K_{25}. 205 bis 208°, der über seine freie S. in *α-Äthyladipinsäure* übergeführt werden kann. Die *α*-Äthyladipins. ist flüssig. Vf. analysiert ihr Silbersalz und stellt ihr Calciumsalz dar. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **4**. II. 110—14. Rom. Pharm.-Chem. Univ.-Institut.) FROMM.

Robert Schiff, *Darstellung des Oxims des Acetessigesters und davon sich ableitender Verbindungen.* Über die Einw. des Hydroxylamins auf Acetessigester arbeiteten zuerst WESTENBERGER, dann HANTZSCH, jedoch war es nicht gelungen, das einfache Oxim darzustellen. Dieses *Acetessigesteroxim*, $CH_3.C(NOH).CH_2.CO_2C_2H_5$ (rötliches Öl), erhält man fast in berechneter Menge durch Lösen eines äquimolekularen Gemisches von Acetessigester und Anilin in einer konz. wss. Lsg. von einem Molekulargewicht salzsauren Hydroxylamins und Ausziehen mit Ä.

Derivate: 1. *Acetessiganilidoxim*, $CH_3.C(NOH).CH_2.CONHC_6H_5$ (F. 124,5 bis 125°, dickes, langsam erstarrendes Öl; s. L. KNORR u. B. REUTER, **94**. I. 1148), erhalten durch Übersättigen der obigen Lsg. mit Na_2CO_3, statt mit Ä. auszuziehen; giebt mit Essigsäureanhydrid das *Acetylderivat*, $CH_3.C(NOC_2H_3O).CH_2.CONHC_6H_5$ (F. 96—97°, aus verd. A.). — 2. *Amphistereoisomeres Dioxim des Acetessigesters*, (I.) (F. 129,5—130°; nach NUSSBERGER F. 132°; farbl., harte Krystalle aus sd. Bzl.; SS.; farbl. l. in Alkalien; giebt mit Kupferacetat erst bräunliche Färbung, dann braungrünliche Fällung), erhalten aus dem Oxim (1.) durch Lösen in überschüssiger 30%ig. H_2SO_4, Zusatz von $NaNO_2$-Lsg. (Überschufs) und Ausschütteln des ausgeschiedenen gelben Öles mit Ä. — 3. *Phenylhydrazon des Ketomethylisoxazolons*, (II.), (F. 189 bis 190°; nach KNORR F. 189°; gelbrote Blätter), aus dem Oxim des Acetessigesters mittels Diazobenzolsalzen. — 4. *Benzylidenketomethylisoxazolon*, (III.), (F. 139—141° unter geringer Zers.; schwach gelbliche, glänzende Krystalle; l. in A., kohlensaurem Natron, Kalilauge; ist eine Säure; gegen SS. sehr beständig; gegen alk. Lagg. außerordentlich unbeständig), erhalten u. a. durch Übergiefsen des Gemisches von Acetessigesteroxim und Benzaldehyd mit konz. wss. Salzsäure.

I. $CH_3.C(NOH)—C(NOH).CO_2C_2H_5$

II. 

III. 

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2731—34. 11/11. [31/10.] Pisa.) WACHTER.

C. A. Lobry de Bruyn u. F. H. van Leent, *Ammoniakderivate einiger Zucker (Laktose, Maltose, Galaktose, Xylose, Arabinose, Rhamnose)*. (Vergl. **94**. I. 73 und 374. **94**. II. 740, und **95**. II. 288.) Trockenes NH_3 wirkt auf Milchzucker oder dessen Anhydride nicht ein. Laktosehydrat, in methylalkoholischem NH_3 gelöst, liefert nach 11—18 Tagen und nach der Konzentration kleine Nadeln von *Laktoseammoniak*, $C_{12}H_{22}O_{11}NH_3$, welches ein Additionsprodukt seiner Komponenten, d. i. einen Aldehydammoniak, darstellt, leicht NH_3 verliert und bei der Destillation seiner wässerigen Lsg. etwa die Hälfte seines Gehaltes an NH_3 an das Destillat abgiebt, während im Rückstand reine Laktose neben stickstoffhaltigen, braunen Substanzen verbleiben. Salze des Laktoseammoniaks sind nicht darstellbar. — Maltose verbindet sich mit NH_3 am besten in äthylalkoh. Lsg. zu einem Substitutionsprod., dem *Maltosamin*, $C_{12}H_{20}O_{10}NH_3$, F. 165°, welches unter Austritt von H_2O entstanden ist, beständiger als das Laktosederivat, aber von SS. gleichfalls zers. wird. — Galaktose liefert mit methylalkohol. NH_3 zwei Prodd.; *Galaktosaminammoniak*, F. 113—114°, entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 + 2NH_3 = C_6H_{10}O_6.2NH_3 + H_2O$$

u. verliert leicht NH_3, neben *Galaktosamin*, $C_6H_{13}NO_5$, F. 141, welches beständiger und isomer mit Chitosamin, Isoglucosamin, Akrosamin und δ-Glucosamin ist. Auch das Galaktosamin bildet keine Salze, sondern zers. sich mit SS. — Xylose bildet mit methylalkoh. NH_3 ein Substitutionsprod., F. 130°, nach der Gleichung:

$$C_5H_{10}O_5 + NH_3 = C_5H_{11}NO_4 + H_2O,$$

dessen spez. Drehung $[\alpha]_D = +18{,}8°$ ist. — Arabinose reagiert mit NH_3 gleichfalls unter Elimination von H_2O und unter Bildung einer in A. sll., in Ä. wl. Produkt, F. 124°. — Rhamnose reagiert mit methylalkoh. NH_3 unter Elimination von H_2O u. unter gleichzeitiger Fixierung von Methylalkohol. Das so entstandene Produkt entspricht der Formel $(C_6H_{13}NO_4)_2 + CH_3OH$, und schm. bei 116°. Mit äthylalkoh. NH_3 entsteht ein analoges, äthylalkoholhaltiges Prod., F. 60°. Weder Mannose, noch

Glucoheptose haben bisher krystallisierende Ammoniakderivate geliefert. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**. 134—49. [Mai.] Amsterdam. Marine-Lab.) FROMM.

C. A. Lobry de Bruyn, *Einwirkung verdünnter Alkalien auf die Kohlehydrate I. (Vorbereitende Versuche.)* Bei der Behandlung von gewöhnlicher Glucose in wss. Lsg. bei 60—65° mit sehr verd. Alkali beobachtet Vf., daſs die optische Aktivität ziemlich rasch abnimmt, um nach gewisser Zeit zu verschwinden. In der Nähe von 0° bleibt nunmehr die optische Aktivität konstant. Von dem Alkali ist hierbei nur verschwindend wenig neutralisiert worden. Diese Umwandlung, welche das Alkali hervorruft, wird durch SS. nicht wieder aufgehoben. Eine ähnliche Einw. findet bei gewöhnlicher Temperatur statt, wenn konzentriertere Alkalien verwendet werden. Durch Neutralisierung der alk. Reaktionsprodd. mit H_2SO_4, Eindampfen, Extrahieren mit Methylalkohol und Entfärben und abermaliges Eindampfen erhält Vf. einen Sirup, aus welchem sich Krystalle von Glucose ausscheiden. Ähnliche Wirkungen wie die Alkalien haben NH_3 und Baryt. Auch andere Zucker zeigen einen Wechsel in der optischen Aktivität bei der Einw. verd. Alkalien, so Xylose u. Galaktose (Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**. 156—65. [Mai.] Amsterdam. Marine-Lab.) FROMM.

C. A. Lobry de Bruyn und **W. Alberda van Ekenstein**. *Einwirkung der Alkalien auf Zucker II. Wechselseitige Umwandlung der Zucker Glucose, Fruktose und Mannose ineinander* (vgl. vorhergehende Abhandlung). Sowohl Kali, als auch Natron, als auch NH_3, Kalk, Magnesiumoxyd, Soda und Kaliumcarbonat, sind im stande, die Umwandlung der Zucker zu bewirken; bei verlängerter Einw. produziert Calciumhydroxyd Zuckers., Kali und Natron nicht. Die Schnelligkeit, mit welcher die Inaktivität erreicht wird, hängt von der Temperatur und der Konzentration der Lgg. ab. Am besten läſst sich die Umwandlung mit Calciumhydroxyd bei 70° ausführen. Bei dieser Umwandlung wird die *Glucose* z. Tl. in *Mannose*, isoliert als Phenylhydrazon, identifiziert als α-Methylmannosid, z. Tl. in *Fruktose* übergeführt. Ein gewisser Teil der Glucose bleibt unverändert, ein anderer wird in organische SS. übergeführt. — Wie die Glucose, wird auch die Fruktose durch verdünnte Alkalien inaktiv. Sie wird dabei z. Tl. in Glucose und Mannose verwandelt. Die gleiche Rk. zeigt Mannose, welche z. Tl. in Glucose und Fruktose übergeführt wird. *Galaktose* bildet sich bei diesen Rkk. nicht. Bei diesen Rkk. bildet sich ein gewisser Gleichgewichtszustand heraus. Die dabei sich ergebende Umwandlung erklären Vff., indem sie eine intramolekulare Umstellung voraussetzen. Der Komplex —CHOH.COH der Glucose verwandelt sich durch Anlagerung und Abspaltung von W. in den Komplex

dieser durch intramolekulare Umlagerung in den Komplex —CO. —CH.CHOH, CH_2OH der Fruktose. Die Rk. verläuft auch in umgekehrter Richtung und führt auf ähnlichem Wege zur Mannose. Vff. glauben, daſs diese Rkk. in den Pflanzengeweben eine Rolle spielen. Diese Rkk. erklären auch, daſs die Sirupe invertierten Rohrzuckers, welche nach der Kalkbehandlung bleiben, fast inaktiv statt linksdrehend sind. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**. 203—16. [August.] Amsterdam.) FROMM.

Heinrich Wolff, *Über Verbindungen von Amidoguanidin mit Zuckerarten.* (II. Mittl. vgl. **94**. I. 998.) Durch Erhitzen der Komponenten in konz. wss.-alkoh. Lösung auf dem Wasserbade entsteht *Galaktoseamidoguanidinchlorid*, rhombische Krystalle, welche bei 125° in vacuo $^1/_2H_2O$ verlieren, deren wss. Lsg. rechtsdrehend, deren Lsg. in absol. A. linksdrehend ist. Das entsprechende Sulfat ist wl. in A., unl. in Ä., schwach rechtsdrehend und bildet rhombische Krystalle aus W. *Milchzuckeramidoguanidinsulfat* krystallisiert mit $7H_2O$ und ist schwach rechtsdrehend; das entsprechende Nitrat entsteht beim Zusammenschmelzen der Komponenten bei 150°, ist rechtsdrehend, krystallisiert aus A. und schm. bei ca. 200° unter Zers. Die

aus den Sulfaten mittels Barythydrat gewonnenen Basen färben sich schon bei gewöhnlicher Temperatur im Exsikkator gelb und trocknen zu amorphen Massen ein. — Das spezifische Drehungsvermögen des *Dextroseamidoguanidinchlorids* (vgl. **94**. I. 998) ist nicht gleich —8,94, sondern $[\alpha] = -15{,}8$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2613—15. 11/11. [19/10.*] Berlin. Lab. d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie). FROMM.

Ed. Jalowetz, *Isomaltose.* Neuere Unterss. von BROWN und MORRIS und von OST führten zu dem Resultate, daſs die von LINTNER in den Stärkeumwandlungsprodd. gefundene Isomaltose nicht existiere. Vf.'s Beobachtungen können ebenfalls in dem Sinne gedeutet werden, daſs das von LINTNER beschriebene Isomaltosazon nichts anderes als Maltosazon ist, dessen F. u. Krystallform durch die Anwesenheit dextrinartiger Stoffe modifiziert ist. Gemenge von reiner Maltose u. Dextrin ergaben unter keinen Bedingungen reines Maltosazon, sondern der F. desselben variierte je nach Darstellungsweise u. Mengenverhältnissen zwischen 140 und 180°; ebenso war das mikroskopische Bild der erhaltenen Krystalle stets ein anderes. Ein Gemenge von gleichen Teilen Maltose und Dextrose lieferte ein Osazon vom F. 150—155° in schön ausgebildeten Nadeln. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus h. W. ändert sich der F. u. damit die Krystallform. (Chem.-Ztg. **19**. 2003. 6/11. Wien.) MEYER.

C. F. Cross, *Über die Konstitution der Pektinstoffe.* Nach Tromp de HAAS und TOLLENS sind „manche Pektinstoffe zwar den Pflanzenschleimen sehr nahestehend, aber doch als besondere Gruppe von den letzteren getrennt zu betrachten, nämlich als Oxypflanzenschleime." Vf. hebt hervor, daſs die analytischen Resultate einer Reihe von Pektinstoffen mit einer einzigen Ausnahme zwischen die Grenzwerte C = 40,8—43,5; H = 5,6—5,7 fallen und darin mit der Zus. der Körper der Oxycellulose-Cellulosereihe der natürlichen Prodd. übereinstimmen. Für das im Johannisbeersaft enthaltene Pektin ist C = 47,0; H = 5,8; O = 47,2. Dieselben Zahlen stellen auch die Zus. der typischen Lignocellulose, der Jutefaser, dar. Vf. dehnte diese Identifizierung durch weitere Unterss. auch auf die konstitutionellen und physikalischen Merkmale aus und kommt zu dem Schluſs, daſs die Unterscheidungsmerkmale, welche sich in der Gruppe der Pektinverbb. ergeben, eine ganz ähnliche Reihe bilden wie die der Cellulosegruppe, von der sie lediglich die ll. oder unbeständigen Übergangsformen darzustellen scheinen. (Ber. Deutsch. chem. Ges. **28**. 2609—11. 11/11. [12/10.].) HAKFCKE.

R. N. de Haas, *Über die partielle Oxydation einiger sekundärer und tertiärer Amine.* Vf. oxydiert eine Reihe von Aminen, Dimethylamin, Diäthylamin, Dipropylamin, Diisobutylamin, Diamylamin, Dibenzylamin, Trimethylamin, Triäthylamin und Tripropylamin mit Kaliumpermanganat oder Ferricyankalium derart, daſs auf jedes sekundäre Amin ein Atom O auf jedes tertiäre ein oder zwei Atome O kommen. Hierbei bildet sich weder NH_3, noch Stickstoff. Die Rkk. verlaufen nach den schematischen Gleichungen:

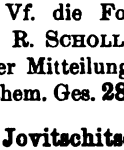
$$NHR_2 + O = xNH_2R + (1-x)NHR,$$
$$NR_3 + O = x_1NH_2R + y_1NHR_2 + (1-x_1-y_1)NR_3,$$
$$NR_3 + 2O = x_2NH_2R + y_2NHR_2 + (1-x_2-y_2)NR_3.$$

Vf. versucht in der vorliegenden Arbeit, die Unbekannten x u. y zu bestimmen, u. giebt die gewonnenen Resultate in zwei Tabellen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**. 166—84. [April.] Groningen. Univ.-Lab.) FROMM.

M. Jovitschitsch, *Über Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Isonitrosoaceton.* Wird Isonitrosoaceton mit salzsaurem Hydroxylamin in wss. Lsg. auf dem Wasserbad erwärmt, so entweicht HCl, und es hinterbleibt eine gelbbraune, amorphe, durch W. in ein weiſses Pulver verwandelte M. von der Zus. $C_6H_9N_3O_3$,

aus viel h. W. umkrystallisiert, feine, weiſse Nadeln, bei 245—246° lebhaft verpuffend, nur swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ll. in Alkalilaugen mit gelblicher Farbe, durch S. unverändert aus der Lsg. abgeschieden; die gesättigte Lsg. in Normal-Alkali giebt mit Pb-, Zn-, Cu-, Hg-Salzen dicke, gelatinöse Ndd.; das Ag-Salz fällt langsam aus, schwärzt sich schnell. Mit 30%ig. H_2SO_4 durch Erhitzen auf 140° im geschlossenen Rohr gespalten, gab die Verb. Essigs., Ameisens. und Hydroxylamin, wonach Vf. die Formel $CH_3CO.CH{=}N.N(OH).N{=}CH.CO.CH_3$ für möglich hält, während R. Scholl, welcher die Verb. auf ähnlichem Weg erhielt (**91**. I. 316), nach brieflicher Mitteilung an den Vf. die Formel eines Isoxazolderivates vorzieht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2673—74. 11/11. [26/10.] I. Chem. Univ.-Lab.) Schmitz-D.

M. Jovitschitsch, *Über die Produkte der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Isonitrosoacetessigester.* Der Isonitrosoäther, mit einer konz. wss. Lsg. von salzsaurem Hydroxylamin auf dem Wasserbad erwärmt, verschwindet in kurzer Zeit, wobei HCl entweicht, und es scheidet sich eine reichliche Menge Krystalle von *Oximidomethylisoxazolon*, $C_4H_4N_2O_3$ (s. nebenstehende Formel), ab, in Ä. gel., scheidet sich die Verb. auf Zusatz von PAe. in farblosen, schimmernden Blättchen aus, welche bei 120° sich etwas röten, bei 141—142° unter Aufschäumen und völliger Zers. schmelzen. Der Körper reagiert stark sauer, ist ll. in Ä. und A., weniger l. in W. (3,68% bei 18°), unlösl. in PAe., wird von Alkalilauge mit intensiv roter Farbe gel., welche bei gröſserem Überschuſs an Alkali verschwindet. 1 Mol. KOH sättigt sich mit 1 Mol. der Verb. ab; beim Kochen mit 3 KOH wird sie völlig zers., es entsteht CNH und der Körper $C_6H_9N_3O_3$ (s. vorst. Ref.); beim Kochen mit 15%ig. H_2SO_4 entweicht etwas CNH, viel CO_2 und Ameisens.; während im Destillationsrückstand Hydroxylaminsalz vorhanden ist. Nach Ausfällen der H_2SO_4 mit $BaCl_2$ u. Verdampfen der rückständigen Lsg. liefert der zähe Rückstand, mit W. behandelt, gleichfalls den Körper $C_6H_9N_3O_3$. Die Spaltung verläuft also wesentlich nach der Gleichung:



$$2C_4H_4N_2O_3 + 2H_2O + H_2SO_4 = C_6H_9N_3O_3 + (NH_3OH)HSO_4 + 2CO_2.$$

Erwärmen mit HCl bewirkt ebenso leicht die gleiche Spaltung. Ceresole und Koeckert's Verb. $C_6H_{10}N_4O_7$, als äuſseres Anhydrid der Diisonitrosobuttersäure beschrieben, von Nussberger (**92**. II. 411) als das mit $^1/_2H_2O$ krystallisierte innere Anhydrid dieser S. betrachtet und durch Einw. von Hydroxylamin auf Isonitrosoacetessigester in schwach alk. Lsg. erhalten, ist identisch mit der Verb. des Vfs. Nussberger giebt F. zu 132° an und beschreibt das Ag-Salz ebenso wie Ceresole und Koeckert als ziegelrotes Pulver, während Vf. F. 141—142° und das Ag-Salz intensiv karmoisinrot fand; mit $FeCl_3$ gab das Präparat des Vfs. tief dunkelrote Färbung, mit HgN_2O_6 tief karminroten, mit $HgNO_3$ gelben Nd. Nussberger erhielt mit $FeCl_3$ keine Rk. und mit den Hg-Salzen keinen Nd. Vf. wiederholte die Darst. der Verb. nach Nussberger's Verf. und fand seine Angaben entgegen denen von Nussberger bestätigt. Die ziegelrote Farbe des Ag-Salzes von Nussberger, Ceresole u. Koeckert beruht auf Beimengung eines farblosen Ag-Salzes, welches sich auch aus der Lsg. des absolut reinen Oximidomethylisoxazolons mit dem roten abscheidet. Setzt man zu der konz. wss. Lsg. des Oxazolons eine nicht zu geringe Menge konz. HNO_3, so scheidet sich nur der karminrote Körper ab, und erst nach langem Stehen des Filtrates fällt das weiſse Salz aus. Beide werden so direkt rein erhalten. Das rote Salz, ein krystalliner, explosiver Nd., hat die Zus. des *Ag-Oximidomethylisoxazolons*, $C_4H_3AgN_2O_3$, verpufft bei schnellem Erhitzen mit dumpfem Knall, verliert beim Trocknen in der Wärme beträchtlich an Gewicht, wird bei 100° etwas

heller und explodiert dann bei 110° mit furchtbarer Wirkung. Das weiße Salz ist die *Ag-Verbindung der normalen Diisonitrosobuttersäure*, $C_4H_8AgN_2O_4 + H_2O$, ist rein ziemlich lichtbeständig, detoniert, schnell erhitzt, ziemlich heftig unter Entw. eines gelbgrünen Rauches, schwärzt sich oberhalb 90°, wird, mit W. erwärmt, schnell dunkel. Je länger die wss. Lsg. des Oxazolons steht, desto weniger des roten und desto mehr des weißen Ag-Salzes resultiert, es findet demnach Aufspaltung des Oxazolons statt:

$$CH_3.\overset{\cdot\cdot}{C}(N.OH).\overset{\cdot\cdot}{C}O.CO + H_2O = CH_3.C(NOH).C(NOH).CO_2H.$$

Nach zehn Tagen ist das rote Salz kaum mehr erhältlich. Die Aufspaltung erfolgt schneller durch Erwärmen der mit Na_2CO_3 versetzten Lsg. des Oxazolons, bis ihre rote Farbe verschwunden ist. Die nach Ansäuern dieser Lsg. mit HNO_3 durch Ä. ausgezogene Diisonitrosobutters. anhydrisiert sich beim Verdunsten des Ä. wieder zum Oxazolon.

Oxydation des diisobuttersauren Ag vollzieht sich langsam unter Entwicklung von N_2O_3 beim Stehen der Lsg. des Ag-Salzes in HNO_3 (D. 1,3), aus der mit W. verd. Fl. wird durch Ä. eine S. ausgezogen, die beim Verdunsten des Ä. in großen, farblosen, an der Luft leicht verwitternden Krystallen zurückbleibt, aus wasserhaltigem Ä. wird sie mit konstantem Wassergehalte erhalten von der Zusammensetzung $C_4H_4N_2O_3 + H_2O$; das Krystallwasser entweicht völlig im Vakuum; die S. ist identisch mit der *Peroxydiisonitrosobuttersäure* ANGELI's (**93**. I. 530). Die wss. Lsg. giebt mit $AgNO_3$ ein aus h. W. in weißen Blättchen krystallisierendes Salz $C_4H_3AgN_2O_3$, das, über 100° erhitzt, lebhaft verpufft. Vf. wiederholte die Darst. des Äthylesters dieser S. nach NUSSBERGER (**92**. II. 411) und erhielt ihn als dickes Öl, K. 240—242°, das beim Stehen mit Alkalilsg. verseift wird. — Oxydation des Oximidomethylisoxazolonsilbers tritt unter lebhafter N_2O_3-Entw. ein, wenn die heiß bereitete Lsg. des Ag-Salzes in HNO_3 (D. 1,2) einige Zeit über freier Flamme erhitzt wird. Nach Eintritt der Rk. wird die Flamme schnell entfernt, worauf der Prozeß unter Abscheidung eines krystallinen Ag-Salzes von selbst zu Ende geht. Aus der Fl. zieht Ä. die erwähnte Säure ANGELI's aus. Das in h. W. ziemlich ll. Ag-Salz hatte zwar die Zus. $C_4H_3AgN_2O_4$, war indes durch Krystallform, seidenglänzende Nädelchen, von diesem Salz der S. ANGELI's verschieden. Die aus dem isomeren Ag-Salz abgeschiedene S. $C_4H_4N_2O_4$ krystallisiert in guten warzenförmigen Krystallgruppen, ll. in W., weniger l. in HNO_3 (D. 1,2), zers. sich plötzlich bei 120°; sie giebt ein aus konz. wss. Lsg. in prachtvollen, großen Prismen krystallisierendes Na-Salz $C_4H_3NaN_2O_4 + 2H_2O$. Die gleiche isomere Säure erhielt Vf. durch Lösen von Oximidomethylisoxazolon in etwas mehr als der zur Oxydation nötigen Menge HNO_3 (D. 1,2); die Oxydation vollzieht sich von selbst beim Stehen der Lsg. Diesem Körper kommt nach früheren Unterss. des Vf. (S. 865) die Formel eines Nitromethylisoxazolons zu. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2675—83. 11/11. [26/10.] I. Chem. Univ.-Lab. Leipzig.) SCHMITZ-DUMONT

$$\begin{array}{c} NO_2 \\ | \\ HC_3.C.CH.CO \\ \| \quad \cdot \\ N—O \end{array}$$

M. Jovitschitsch, *Darstellung des Isonitrosoacetessigesters und eines Isomeren aus Acetessigester*. Nachstehendes abgekürztes Verf. zur Darst. des Isonitrosoacetessigesters gab die hohe Ausbeute von 90% der theoretischen: In 1 Mol. Acetessigester wird 1 Mol. feinst zerriebenes $NaNO_2$ verteilt u. unter guter Kühlung u. Umrühren allmählich $1^1/_2$ Mol. H_2SO_4 als 18%ig. Lsg. zugegeben. Der Geruch nach Acetessigester verschwindet bald. Nun wird mit W. verd., mit Ä. extrahiert, der

Rückstand des Ä.-Extraktes mit niedrig siedendem PAe. aufgenommen, die Lsg. mit entwässertem K_4FeCy_6 getrocknet u. durch Entfernen des PAe. der Isonitrosoester als ein klares, gelbes Öl erhalten.

Bei einem Vers., die Oxydation des Acetessigesters mit einem Überschuſs von N_2O_3 durchzuführen, wobei in 1 Mol. Ester, 2 Mol. $NaNO_2$ verteilt u. unter guter Kühlung 1 Mol. H_2SO_4 als 10%ig. Lsg. eingetragen u. nach einer Stunde wie oben das Reaktionsprod. mittels Ä. u. PAe. isoliert wurde, resultierte ein gelbes, an der Luft unveränderliches, nicht zum krystallisieren zu bringendes Öl, isomer dem Isonitrosoacetessigester. Während dieser Ester in Alkalilauge gel. unverändert bleibt, zers. sich die isomere Verb. fast momentan mit Alkali-Lsg. unter Eintritt gelbroter Färbung (Isonitrosoaceton). Wird die alk. Fl. unmittelbar nach Lsg. der Verb. angesäuert, so tritt starke CO_2-Entwicklung ein, ohne daſs eine Spur des ursprünglichen Körpers frei wird. Mit salzsaurem Hydroxylamin erhitzt, giebt die neue Verb. wie der gewöhnliche Isonitrosoacetessigester Oximidomethylisoxazolon, allerdings in weit geringerer Menge; mit HNO_2, oxydiert giebt sie wie der gewöhnliche Ester Essigesternitrolsäure (**95**. II. S. 88) und Peroxydiisonitrosobernsteinsäureester (**84**. 168); mit Hydroxylamin in der Kälte entsteht Diisonitrosobuttersäureester, F. 142°, u. mit salzsaurem Phenylhydrazin 4-Isonitroso-3-methyl-1-phenylpyrazolon beides genau wie bei dem gewöhnlichen Ester. Der neue Isonitrosoacetessigester bildet sich auch direkt aus dem alten, wenn derselbe mit 1 Mol. $NaNO_2$ u. 1 Mol. H_2SO_4 als 18%ig. Lsg. versetzt wird. Im Sinne von A. HANTZSCH würde die neue Verb. als *Syn-Isonitrosoacetessigester* (Formel I) die alte als entsprechende Anti-Verb. (Formel II) aufzufassen sein.

I. $CH_3.CO.C(N.OH).CO_2C_2H_5$ II. $CH_3.CO.C(HO.N).CO_2C_2H_5$

Beide Ester geben, in ätherischer Lsg. bromiert einen Monobromester als gelbes Öl, dieselben verhalten sich gegen Alkalilsg. umgekehrt wie die Muttersubstanzen, die Br-Verb. des Syn-Esters blieb in alk. Lsg. nach 2 Tagen unverändert, die des Antiesters wurde durch verd. Alkali schnell zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2683—87. 11/11. [26/10.].) SCHMITZ-DUMONT.

Felix Lengfeld und **Julius Stieglitz**, *Über Thiamine*. In Fortsetzung der Unters. über die Darst. von Thiaminen aus Schwefelchlorid u. Aminen (**95**. I. 950) erhielten Vff. durch Eintragen von frisch bereitetem Schwefeldichlorid (7,5 g = etwas weniger als 1 Mol. in 20—30 g Lg.) in Äthylamin (10 g = 3 Mol. in 150 g Lg.), unter Eiskühlung neben Äthylaminchlorhydrat das *quadrimolekulare Thiäthylamin*, $(SNC_2H_5)_4$ (zers. sich beim Destillieren; hellgelbes, leicht bewegliches Öl von unangenehmem, zugleich an Carbylamine und Merkaptane erinnerndem Geruch; bräunt sich und verharzt beim längeren Stehen), nach der Gleichung:

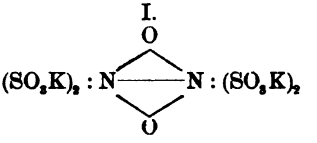
$$4SCl_2 + 12H_2NC_2H_5 = (SNC_2H_5)_4 + 8NH_2C_2H_5Cl.$$

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2742—43. 11/11. [20/10.] Chicago. Kent. chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

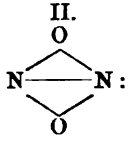
A. Hantzsch und **William Semple**, *Über die sogen. Oxysulfazotinsäure oder Stickoxyddisulfonsäure*. Von den Salzen aus der Gruppe der sogen. Schwefelstickstoffsäuren von unaufgeklärter Konstitution ist das von FRÉMY beschriebene, dann von CLAUS u. später von RASCHIG untersuchte *oxysulfazotinsaure Kali*, $ON(SO_3K)_2$, (orangegelb; in wss. Lösung tief violettblau, ähnlich dem Permanganat) das merkwürdigste. RASCHIG erteilte diesem, durch Oxydation des hydroxylamindisulfon-

sauren Kaliums, $HO.N(SO_3K)_2$, gewonnenen Salz die Strukturformel (I.) und führte seine farbige Natur

I.



II.



auf die Anwesenheit der als Chromophor betrachteten Gruppe (II.) zurück. Diese Atomgruppierung ist bis jetzt noch nirgends beobachtet worden, und würde die Annahme zweier miteinander verbundener Stickstoffatome von nicht basischer Funktion ein Unikum sein.

Vff. gelangten zu einer anderen Ansicht über die Natur dieses Salzes. Die Muttersubstanz desselben, das hydroxylamindisulfonsaure Salz, ist ein Derivat der salpetrigen S., welch letztere durch Permanganat und gewisse Superoxyde leicht, u. zwar primär wohl zu Stickstoffperoxyd oxydiert wird. Ähnlich oxydiert sich die Hydroxylamindisulfonsäure zu oxysulfazotinsaurem Salz. Die Oxysulfazotins. kann deshalb zum Stickstoffperoxyd in derselben Beziehung stehen, wie die Hydroxylamindisulfons. zur salpetrigen S., und gelangen Vff. zu der Annahme: Das sogen. oxysulfazotinsaure Salz ist stickoxyddisulfons. Salz u. besteht wie das Stickstoffperoxyd (NO_2, resp. N_2O_4) selbst in zwei Modifikationen von verschiedenem Molekulargewicht:

$$N<\overset{(SO_3K)_2}{O} \qquad \text{und} \qquad N_2<\overset{(SO_3K)_4}{O_2}$$

Die dunkelviolette Lsg. enthält das monomolekulare Salz, entspricht demnach dem Mol. NO_2 mit seinem starken Absorptionsspektrum. Das feste, orangegelbe Salz erscheint als Doppelmolekül analog dem festen, bei sehr niederer Temperatur zwar farblosen, bei steigender Temperatur infolge partieller Dissociation gelb werdenden Stickstoffperoxyd.

Ist bei der Darstellung des stickoxyddisulfonsauren Kaliums die Oxydation des hydroxylamindisulfonsauren Kaliums (mittels PbO_2 bei 40°) nicht vollständig erfolgt, so zeigen sich blaue Krystalle, welche Mischkrystalle von $HO.N(SO_3K)_2$ u. $ON(SO_3K)_2$ sind. Letztere werden auch direkt durch Vermischen der Lsgg. von hydroxylamindisulfonsaurem Kalium und oxysulfazotinsaurem Kalium erhalten und variieren je nach dem gröfseren oder kleineren Gehalt an letzterem von ultramarinblau bis himmelblau. Die Zus. derselben wurde indirekt nach folgender Gleichung:

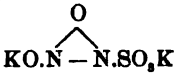
$$ON(SO_3K)_2 + HJ = HON(SO_3K)_2 + J$$

jodometrisch festgestellt.

In gewisser Beziehung zu dem oxysulfazoxinsaurem Kalium steht das als Zersetzungsprod. aus demselben mittels W. gewonnene *trisulfooxyazosaure Kalium*, $ON(SO_3K)_2 + H_2O$ (Claus), dem nach Analogien wohl diese einfache u. nicht die doppelte (Raschig) Formel zukommt. Es erscheinen jetzt sämtliche eigentliche Schwefelstickstoffss. von sehr einfacher Konstitution, und lassen sie sich ausnahmslos von den Verbb. H_2NOH, [HNO], $HONO.NO_2$ u. N_2O_4, $HONO_2$ durch Substitution von HO oder O durch eine oder zwei Gruppen (SO_3K) ableiten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2744—51. 11/11. [19/10.].) Wachter.

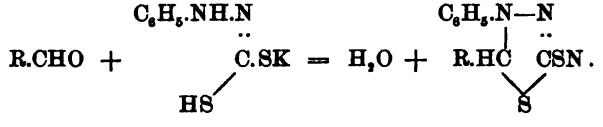
A. Hantzsch, *Bemerkungen über stickoxydschweflige Säure (Azoxyoxysulfonsäure).*

Vf. wendet sich zunächst gegen den ihm von Divers u. Haga zugeschriebenen Satz, dafs zwei verschiedene Kaliumnitroxysulfite existieren, und beweist aus den früheren Abhandlungen, dafs Vf. gerade das Gegenteil für wahrscheinlich erachtet. Es kann höchstens nur von einem Gegensatz der Meinungen zwischen Divers und

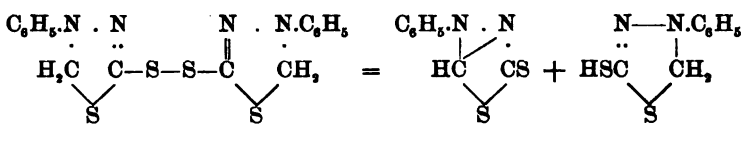
HAGA einerseits und RASCHIG andererseits gesprochen werden, und decken sich die Versuche von DIVERS und HAGA im wesentlichen mit jenen des Vfs. Unrichtig ist die von DIVERS und HAGA angeführte Strukturformel $KO—SO_2—O.N:N.OK$, nach welcher das Salz schon durch W., jedenfalls aber durch Alkalien spaltbar sein und auch die Rkk. der Sulfate zeigen müfste, was nicht der Fall ist. Dem gegen die vom Vf. aufgestellte Formel  gemachten Einwurf, dafs dieselbe den spontanen Zerfall der freien S. in Schwefels. und Stickoxydul nicht erkläre, ist zu entgegnen, dafs Strukturformeln über intramolekulare Rkk. keine Auskunft geben, und diese erst von Stereoformeln zu erwarten ist. Es wird daher das Verhalten der stickoxydschwefligsauren Salze am einfachsten durch die Formel einer Azoxy-oxysulfonsäure wiedergegeben, und erscheint die RASCHIG'sche Formel $SO_3K.N<^{OK}_{NO}$ als tautomere Nebenform. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2751—54. 11/11. [19/10.].) WACHTER.

Richard Bader, *Über Desoxyfuroïn.* Das dem Benzoïn entsprechende Kondendensationsprod. des Furoïns sowie sein Oxydationsprod. sind zuerst von E. FISCHER dargestellt worden. Bei der Reduktion konnte damals nur ein nicht krystallisierendes Öl erhalten werden. Vf. hat die Reduktionsverss. wieder aufgenommen u. fand, dafs man am besten in alkoh. Lsg. mit Zinnfolie und Salzs. arbeitet. Beim Verd. mit W. fällt das Reaktionsprod. ölig aus; dasselbe wird mit Ä. ausgeschüttelt, gewaschen und der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibende Sirup mit Wasserdampf destilliert. Es geht ein bald erstarrendes Öl über. K_{755}. 250—260° schmilzt bei Zimmertemperatur. Zus.: $C_{10}H_8O_3$. Dar Desoxyfuroïn entspricht dem Desoxybenzoïn. (Chem.-Ztg. **19**. 1939. 26/10. Münden. Kgl. Forstakad.) MEYER.

Max Busch, *Synthese von Biazolinderivaten* (vgl. **94**. II. 748). Aldehyde reagieren mit Phenylsulfocarbazinsäure nach der Gleichung:



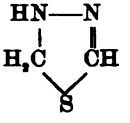
So entstehen bei Anwendung aliphatischer Aldehyde schon bei gewöhnlicher Temperatur, bei aromatischen Aldehyden bei etwas Wärmezufuhr Derivate des Thiobiazolins (I.). Da das Kaliumsalz der S. sich leicht zers., werden mit Vorteil die Äther der S. verwendet, wobei dann die Äther der Thiobiazolinsulfhydrate entstehen. Sowohl die Äther, als auch die Thiobiazolinsulfhydrate krystallisieren gut; die letzteren werden durch Oxydation in ihre Disulfide übergeführt. Diese Disulfide zeigen sowohl beim Erhitzen, als auch bei längerem Aufbewahren in Chlf.-Lsg. eine eigenartige Umwandlung, indem sie durch innere Reduktion u. Oxydation nach der Gleichung:



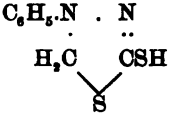
in *Isodithiobiazolone* u. Thiobiazolinsulfhydrate zerfallen. Die Thiobiazoline werden durch Erwärmen mit Alkalien in Phenylsulfocarbazinsäure und Aldehyde die Isodithiobiazolone in Phenylsulfocarbazinsäure und die entsprechenden SS. gespalten. — Experimenteller Teil. *Phenylthiobiazolinsulfhydrat* (II.), F. 112°, Blättchen aus

Bzl., quadratische Tafeln aus Chlf., entsteht bei 40—50° aus Formaldehyd u. Phenylsulfocarbazins. Kalium; sein Kalisalz bildet silberglänzende Blättchen, wl. in Alkalien, durch Eisenchlorid wird es in *Phenylthiobiazolindisulfid*, F. 135°, umgewandelt. Das letztere verwandelt sich beim Erhitzen oder beim Aufbewahren in Chlf.-Lsg. in das Sulfhydrat und *Phenylisodithiobiazolon* (III.), F. 190°.

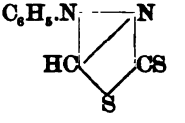
I.



II.

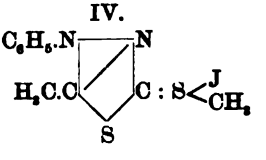


III.

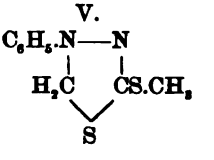


Bei Verwendung von Acetaldehyd erhält man analog *Phenylmethylthiobiazolinsulfhydrat*, F. 132°, dessen Disulfid bei 140° schm. und in *Phenylmethylisodithiobiazolon*, F. 216°, verwandelt werden kann. Die letztgenannte Verb. addiert Jodmethyl zu einer gut krystallisierenden Verb., F. 180°, welche nach ihrem Verhalten weder ein Jodmethylat, noch ein Jodhydrat sein kann. Vielleicht kommt ihr die Formel IV. zu. Läßt man Benzaldehyd auf Phenylsulfocarbazinsäure in alk. Lsg. auf dem Wasserbade wirken, so entsteht neben Benzylidenphenylhydrazon *Diphenylthiobiazolinsulfhydrat*, F. 156,5°, dessen Natriumverb. mit $3H_2O$ krystallisiert, dessen Kaliumverb. bei 210°, dessen Methyläther bei 93—94°, und dessen Disulfid bei 138° schm. Das Disulfid kann in *Diphenylisodithiobiazolon*, F. 223—224°, und das Sulfhydrat gespalten werden. — Aus phenylsulfocarbazinsaurem Kalium und Jodmethyl entsteht *Phenylsulfocarbazinsäuremethylester*, F. 135°, welcher gegen Alkalien beständiger ist, als die freie S. Der Ester bildet mit Formaldehyd *Phenylthiobiazolinmethylsulfid* (V.), F. 34—35°, und mit Benzaldehyd das oben bereits erwähnte, auch

IV.



V.



auf anderem Wege gewonnene *Diphenylthiobiazolinmethylsulfid*, F. 93—94°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2635—47. 11/11. [24/10.] Erlangen. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

Physiologische Chemie.

E. Schunck u. **L. Marchlewski**, *Zur Chemie des Chlorophylls* (III. Abhandlung). (Vgl. **94**. I. 1158 u. **95**. I. 789.). Die früheren Angaben über die Formel des *Phyllotaonins* u. dessen Derivate wurden durch Bestimmung des Mol. Gew. bestätigt. Für das Phyllotaonin wurde im Mittel gefunden 665. (Ber. für $C_{40}H_{40}N_6O_6$, 700), für Äthylphyllotaonin 697 (ber. 728). Das Phyllotaonin reduziert nicht FEHLING'sche Lsg. u. reagiert nicht mit Hydroxylamin. Die Feststellung der Drehung des Phyllotaonins war nicht möglich, da nur schwache Lsgg. des Körpers durchsichtig sind. Das Phyllotaonin und Chlorophyll stehen in Beziehung zum Pyrrol, resp. sind Pyrrolderivate. Beim Destillieren von Äthylphyllotaonin mit Zinkstaub entsteht nämlich in geringer Menge ein an der Luft sich bräunendes Öl, welches mit verd. HCl gekocht sich in ein rotes Pulver verwandelt. Wird Phyllotaonin erhitzt, so färben die Dämpfe einen mit HCl befeuchteten Fichtenspan karminrot.

Experimentelle Kritik der Arbeiten von A. Étard über Chlorophyll. Da, wie in der II. Abhandlung gezeigt ist, die Annahme mehrerer Chlorophylle hinfällig ist, so mufsten die entgegengesetzten Angaben von ÉTARD (**94**. II. 480; **95**. I. 655) und von GAUTIER (vgl. **95**. I. 655) experimentell geprüft werden. Es ergab sich dafs ÉTARD's Chlorophylle unreine Prodd. waren, welche dem Chlorophyllan von HOPPE-SEYLER ähnlich sind. Das Problem, reines Chlorophyll darzustellen, ist nicht gelöst, und die Existenz mehrerer Chlorophylle in derselben Pflanzenart ist nicht erwiesen. — GAUTIER hat nicht bewiesen, dafs das aus Spinat isolierte Chlorophyll $C_{40}H_{64}N_2O_4$, unverändert ist. — Durch die Arbeiten ÉTARD's ist die Chemie des Chlorophylls nicht bereichert, sondern nur die Masse der Unrichtigkeiten vermehrt. (LIEBIG's Ann. **288**. 209—218. 5/11. 26/8.].) HESSE.

A. Dastre, *Untersuchungen über das Glykogen der Lymphe.* Vf. fand in der Lymphe aus dem ductus thoracicus des Rindes 0,097‰ Glykogen, welches in den geformten Elementen, nicht im Plasma auftrat. Durch ein diastatisches Ferment der Lymphe wird das Glykogen in Zucker verwandelt. (Comptes rend. Soc. Biol. **1895**. 242. 30/3; Centr.-Bl. f. Physiol. **9**. 455. 19/8.) SIEGERIED.

John Sjöqvist, *Physiologisch-chemische Beobachtungen über Salzsäure.* Nach einem historischen Rückblick über Chemie und Physiologie der Magensalzs. giebt Vf. eine Modifikation seiner Methode (SJÖQVIST-MÖRNER'sche Methode) der quantitativen Bestimmung der Salzsäure im Magensafte an. Das bei der Veraschung entstandene Chlorbarium wird durch Ammonchromat und Essigs. als Bariumchromat gefällt, dessen Bariumgehalt gemäfs der Gleichung:

$$2BaCrO_4 + 16HCl + 6KJ = 2BaCl_2 + Cr_2Cl_6 + 8H_2O + 6KCl + 3J_2$$

durch Titration des freien Jodes ermittelt wird.

Ferner wendet sich Vf. gegen die von LEO seiner Methode gemachten Einwände dafs die Phosphate einen wesentlichen Teil Salz bänden u. daher das Resultat sehr ungenau machten, indem er mit Hilfe der Leitfähigkeitsbestimmung den Grad der Rk. der Phosphate u. Salzs. feststellt und ihn zu gering findet, als dafs durch diese Rk, die Genauigkeit seiner Methode wesentlich beeinflufst würde.

Des weiteren wird gezeigt, dafs (wie bekannt, Ref.) die Eiweifskörper, Albumosen und Peptone sich SS. gegenüber als schwache Basen verhalten, und mit Hilfe der Bestimmung des Leitungsvermögens als Äquivalentgewicht für Hühnereiweifs 800, für Albumosen im Mittel 600, für Antipepton 250 gefunden. (Ref. hat bekanntlich für die mit dem Antipepton identische Fleischs. 257 als Äquivalent- u. Molekulargewicht gefunden [**94**. II. 998.].)

Bei Versuchen über die Reaktionsgeschwindigkeit der Pepsinverdauung wurde koaguliertes, getrocknetes und pulverisiertes Eiweifs verwendet; das Verdauungsgemisch wurde durch einen Schüttelapparat im Innern eines Thermostaten in beständiger Bewegung gehalten. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Pepsinmenge proportional, der Prozefs selbst verläuft in 2 Phasen, von denen für die zweite die Rk. nach folgender Gleichung stattfindet:

$$\frac{dx}{dt} = \text{Const. } P(Q - x),$$

wenn x die umgesetzte, Q die noch umzusetzende Eiweifsmenge bedeutet. Während also die zweite Phase der Pepsinverdauung nach demselben Gesetze wie die Inversion des Rohrzuckers verläuft, ist der Einfluſs der SS. auf die Pepsinverdauung nicht wie derjenige auf die Rohrzuckerinversion proportional dem Grade der Dissociation derselben. Vf. glaubt, dafs dieses unerwartete Ergebnis durch Nebenrkk. verursacht sei. (Skand. Archiv f. Physiol **5**. 277. 4/6. Centr.-Bl. f. Physiol. **9**. 460—62. 19/10.) SIEGFRIED.

Walter Laurén, *Die Einwirkung von Äther, Alkohol u. Chloroform auf Pepsin.* Aus den Verss. des Vf.'s sei nur folgendes hervorgehoben: Ä., Chlf. u. A. vermögen nicht das Vermögen des Pepsins, Eiweifs zu lösen, zu erhöhen, da im Gegenteil kleine Dosen die Einw. bedeutend hemmen, und zwar schon bei Zusatz von 0,5% Ä. und 2% A. oder einigen $^1/_{100}$% Chlf. zur Pepsinlsg., selbst bei Temperaturen, welche bedeutend unter der gewöhnlichen Körpertemperatur liegen. (Nordisk pharmac. Tidskr. **1895**. 401; Chem.-Ztg. **19**. Rep. 313.) MEYER.

E. Reale u. **G. Boeri**, *Über die im Gefolge von Sauerstoffmangel im Organismus auftretenden Stoffwechseländerungen.* Die zu den Verss. benutzten Hunde erhielten ein enganliegendes, den ganzen Brustkorb u. das Abdomen fest einschnürendes SAYRE'sches Gipskorsett, um die O-Aufnahme zu behindern. Während die Verhältnisse der Eiweifszers. 14—15 Tage lang abnorm erschienen, erreichten die anderen Störungen des Stoffwechsels in den ersten 24 Stunden ihr Maximum u. verschwanden gleichzeitig mit der Dyspnoe etwa am 4. Tage. Die Nahrung bestand aus 600 g Fleisch, 100—200 g Brot, 5—800 g Fleischbrühe; bei den Verss. über den Einfluſs auf den Eiweifszerfall erhielten die Tiere jedoch nur fettfreies Muskelfleisch, Butterfett und Wasser.

Die N-Einnahme und annähernd auch N-Ausscheidung betrug in der Normalperiode nur 8 g, in der Versuchsperiode im Mittel an 4 Tagen 15 g, in Übereinstimmung mit den Angaben von A. FRÄNKEL u. a. über den Einfluſs des O-Mangels auf den Eiweifszerfall. — Die Oxalsäureausscheidung stieg von Null oder Spuren auf 0,016—0,029 g; in einem Falle unter acht konnte auch im Blut Oxals. nachgewiesen werden. Ebenso steigt die Acetonausscheidung auf das 2—3-fache und darüber. In erheblichem Grade, annähernd auf das Doppelte, erwies sich die NH_3-Ausscheidung an den Versuchstagen gesteigert, ein Zeichen der vermehrten Bildung von SS. im Organismus. Mit der gesteigerten Harnstoffausscheidung geht eine Steigerung der Schwefelausscheidung parallel, die ausschliefslich den neutralen, nicht den oxydierten Schwefel betrifft; sehr auffallend ist, daſs auch die Menge der Ätherschwefelss. im Laufe des Vers. wuchs. Das Verhältnis zwischen Ätherschwefels. u. präformierter Schwefels. betrug vor Anlegung des Gipskorsetts 1 : 7,5, stieg dann auf 1 : 4,2; betrug am 10. Tage 1 : 5,6 nnd noch am 15. Tage 1 : 6,8.

Vff. schliefsen hieran noch einige klinische Beobachtungen. Bei einer Inanition infolge von Oesophagus-Carcinom betrug der Gesamtstickstoffgehalt des Harns 4,85 g, das Aceton 0,1 g, die Oxals. 0,022 g, die Menge des neutralen Schwefels war fast doppelt so groſs, wie die des oxydierten. — In einem zweiten Falle, der eine chronische Vergiftung mit Morphium und Cocaïn betraf, ist eine Vermehrung der Oxalsäureausscheidung und das Vorkommen einer Pentose im Harn bemerkenswert. Als ursächliches Moment der Alteration des Stoffwechsels sehen Vff. in beiden Fällen den Mangel an Sauerstoff an. (Wien. med. Wchschr. **1895**. Nr. 24; Centr.-Bl. f. med. Wiss. **23**. 753—54.) PROSKAUER.

J. S. Meulenhoff, *Untersuchungen über einige Oxyäthyl- und Vinylderivate Beitrag zum Studium der Beziehungen zwischen chemischer Konstitution u. toxischer Wirkung.* Vf. untersucht, ob die Unterschiede in der pharmakodynamischen Wirkung des Muskarins, Cholins und Neurins, welche sich durch die Dioxyäthyl-, Oxyäthyl- und Vinylgruppe unterscheiden, bei anderen analogen Substitutionsprodd. tertiärer Basen wiederkehren. Ausgehend vom Strychnin und Brucin, versucht Vf., die entsprechenden Derivate darzustellen, soweit sie noch nicht bekannt sind. Dioxyäthylderivate konnten bisher nicht dargestellt werden. *Oxyäthylbrucin* entsteht aus Brucin und Glykolchlorhydrin in Form eines Chlorhydrates, F. 182—185°, unl. in Ä., PAe., Essigäther, Bzl., CS_2, wl. in Chlf., l. in W. u. A. Vf. stellt die freie Base, das Chloroplatinat, das Bromhydrat, Jodhydrat, Thiocyanat, Cyanhydrat, Bichromat,

Nitrat und Sulfat der Base dar. — Das Bromäthylbrucin ist bereits bekannt. Vf. beschreibt ein Perbromid, $(C_{23}H_{26}N_2O_4.C_2H_4Br_2)Br_2$, das Chlor- u. Jodhydrat krystallisiert wasserfrei, das Sulfocyanhydrat u. Bichromat mit H_2O, das Chromat mit $2H_2O$. Durch Silberoxyd wird das Bromhydrat des Bromäthylbrucins in die Vinylbase übergeführt, deren Sulfat mit $3H_2O$, deren Chlorhydrat wasserfrei krystallisiert. Das Chloroplatinat entspricht der Formel $C_{23}H_{26}N_2O_4.CH:CH_2Cl.PtCl_4$. — *Oxyäthylstrychnin* entsteht schon bei 8-stündigem Erhitzen von Strychnin und Glykolchlorhydrin auf dem Wasserbade. Seine Eigenschaften sind bereits bekannt. — Durch seine physiologischen Versuche kommt Vf. zu den folgenden Schlüssen. Der Zusammenhang zwischen dem fünfatomigen Stickstoff und der curareartigen Wirkung auf den Organismus ist aufs neue erwiesen. Die Alkaloïde verlieren aber beim Übergang in quaternäre Basen durchaus ihre speziellen physiologischen Wirkungen nicht. Die Vinylgruppe an sich ist nicht die Ursache einer speziellen Einw. auf das Herz. Die Unterschiede der Giftigkeit von Oxyäthyl- u. Vinylderivaten sind umso weniger ausgesprochen, als die Moleküle selbst weniger einfach sind. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**. 227—34. Extract. Inaug.-Diss. Groningen 1893.) FROMM.

Agrikulturchemie.

B. Schulze, *Über Taubendünger*. Der Wert des Taubenmistes hängt in erster Linie ab von seinem aufserordentlich schwankenden Gehalt an Feuchtigkeit u. Sand. Vf. untersuchte 40 Proben, die folgende Durchschnittszahlen lieferten: 21% W.; 2,53% N; 1,79% P_2O_5; 1,46% K_2O. Der Sandgehalt stieg bis zu 43,3%. Mit Zugrundelegung folgender Sätze 1 kg N = 1,00 M; 1 kg P_2O_5 = 0,40 M; 1 kg K_2O = 0,20 M, berechnet Vf. aus den 40 Proben den Geldwert für 1 Ztr. Taubenmist im Mittel auf 1,78 M. (Der Landwirt **1895**. 301; BIED. Centralbl. **24**. 589—90.) HAEFCKE.

S. Weinwurm, *Ein Guanolager in Ungarn*. In Ungarn befindet sich ein Guanolager, von dem ein Muster im lufttrockenen Zustande folgende Zus. zeigte: Wasser 17,11%, Gesamtphosphors. 2,19%, wasserlösliche Phosphors. 0,97%, Gesamtstickstoff 8,31%, Kali 0,62%. Im feuchten Zustande enthielt der Guano 73,80% Wasser. Das Lager wurde bisher nicht ausgebeutet, weil einerseits seine Existenz nicht genügend bekannt war, andererseits der hohe Feuchtigkeitsgehalt u. die gröfsere Entfernung von einer Bahnstation die Ausbeutung nicht rentabel erscheinen liefsen. (Chem.-Ztg. **19**. 2003. 6/11. Wien.) MEYER.

C. F. Cross, E. J. Bevan und **Claud Smith**, *Über einige chemische Vorgänge in der Gerstenpflanze*. Vff. stellten während der Jahre 1894 und 1895 dauernde Beobachtungen an ausgewählten Gerstenpflanzen an, die zum Teil auf ungedüngtem Felde wuchsen, zum Teil auf einem mit einer Maximaldüngung künstlichen Düngers versehenen Feld (90 kg K_2SO_4; 45 kg Na_2SO_4; 45 kg $MgSO_4$; 150 kg Superphosphat; 124 kg $NaNO_3$). Die in Intervallen gesammelten Pflanzen wurden analysiert auf Trockensubstanz, Asche, permanentes Gewebe, Furfurol in der gesamten Pflanze und im permanenten Gewebe. — I. Die Bedingungen der Bodenernährung haben nach den gefundenen Zahlen nur wenig Einfluſs auf die Zus. der Pflanze. — II. Die atmosphärischen Bedingungen haben einen sehr deutlichen Einfluſs. Im nassen Jahre 1894 zeigen die Zahlen für „permanentes Gewebe“ ein stetes Anwachsen; im trockenen Jahre 1895 ist die Umbildung der Kohlehydrate in celluloseartige Form bedeutend vermindert in der sonnigen Zeit bis zur Blüteperiode einschliefslich. In der darauffolgenden regnerischen Periode blieb die Gewebebildung in einem konstanten Verhältnis zur Assimilation; in der Reifeperiode, zeigte sich ein Abfallen. — III. Die Bildung der Furfuroïde scheint mehr von der Konsti-

tution der assimilierenden Substanz als von den Assimilationsbedingungen abzuhängen. Die Betrachtungen über die Abweichungen in dem Anwachsen, bezw. Abfallen der Furfuroïde in beiden Jahren führen Vff. zu dem Hauptergebnis, dafs diese Gruppe von Furfuroïden nicht als Absonderungsprodd. anzusehen sind. Die Pentosane haben die Eigenschaft, wenn einmal gebildet, nicht mehr weiter zur Bildung des Gewebes verwendbar zu sein. Aber in den Assimilationsprodd. der Cerealien haben wir eine Gruppe Furfurol liefernder Kohlehydrate vor uns, die zum Aufbau der Cellulose in der Pflanze dienen und im allgemeinen ihre Verwandtschaft zur Pflanze beibehalten. (Ber. Deutsch. chem. Ges. **28**. 2604—09. 11/11. [12/10.], New Court, London W. C.)
HAEFCKE.

Salfeld: *Die Wirkung von Lehm aus dem Untergrunde und von Seeschlick und die Knöllchenbakterien der Leguminosen.* Vf. konstatierte früher eine bedeutende Ertragssteigerung auf neu kultiviertem Hochmoor bei Seradella, bezw. Bohnen, wenn Impferde von einem neuen Hochmoor-Seradella-, bezw. Bohnen-Acker verwendet wurde. Desgleichen bei Lupinen auf Sandboden. Ursache müssen in allen Fällen die eingeimpften Knöllchenbakterien gewesen sein. Ähnliche Wirkung hatte nach Versa. von FLEISCHER sogenannter Schlick (aus der Weser bei Bremerhaven ausgebaggert), in geringen Mengen dem jungfräulichen Boden einverleibt, aber auch nur dann, wenn das Hochmoor-Neuland gekalkt war. Wurde der Schlick sterilisiert, so blieben die Pflanzen zuerst zurück, später fand jedoch ein Ausgleich statt unter reichlicher Knöllchenbildung. Vf. konnte mit Schlick aus der Zuider See die gleiche Wirkung bei einem Gemisch von Pferdebohnen und Kapuzinererbsen nicht erzielen. DE VRIEZE-Groningen beobachtete eine derjenigen des Schlicks offenbar verwandte Wirkung bei der Verwendung von Lehm aus dem Untergrunde. Verschiedene Kleearten gediehen unter reichlicher Entw. von Knöllchenbakterien mitten in der Heide. Vf. glaubt, Knöllchenbakterien im Schlick u. Lehm aus dem Untergrund ursprünglich nicht annehmen zu dürfen. Dieselben werden vielmehr durch Luftbewegung der Bodenoberfläche zugeführt und durch Schlick und Lehm angeregt, ihre spezifische Thätigkeit zu entfalten. (Deutsche landw. Presse **22**. 425 und 430; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **24**. 584—85. Lingen).
HAEFCKE.

B. Schulze, *Die schwarzsamige sibirische Lupine.* Entgegen der durch die Reklame verbreiteten Ansicht, dafs die schwarze Lupine arm an Bitterstoffen sei und vor dem Verfüttern nicht entbittert zu werden braucht, fand Vf. in schwarzen Lupinen, die in Schlesien aus importierten Samen nachgezogen waren, im Durchschnitt mehr Bitterstoffe als in den heimischen (gelbe, weifse und blaue L.) Durch Nachzucht ist diese Steigerung nicht bewirkt, da Vf. auch in den direkt importierten Samen 1,15% Bitterstoffe in der Trockensubstanz fand. Es ist nicht anzunehmen, dafs bei so hohem Alkaloidgehalt der schwarzen Lupine der Lupinose erzeugende Giftstoff fehlt, was angeblich der Fall sein soll. (Der Landwirt **1895**. 175; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **24**. 614—16).
HAEFCKE.

Fr. Werenskiold, *Fernere Beiträge zur Beurteilung der Rapskuchen.* Eine ziemlich regelmäfsige Verunreinigung von europäischem Raps ist Thlaspi arvense L. Vf. untersuchte Samen aus der Umgegend von Christiania: 7,58% W.; 5,00% Asche; 34,75% Rohfett; 22,28% Rohprotein; 22,85% Rohfaser; 7,72% stickstofffreie Extraktivstoffe; 3,57% Gesamt-N, davon 3,13% als Eiweifsstickstoff. Durch Extrahieren des mittels Ä. entfetteten Samenpulvers mit 85%igem A. wurde ein Glucosid erhalten, das sich aber beim Behandeln mit einem Myrosinferment als myronsaures Kalium zeigte. Das Ferment der Thlaspisamen ist von dem Myrosin der Sinapis- und Brassicaarten insofern verschieden, als es auch das myrons. Kalium unter Entw. von Knoblauchölgeruch zerlegt. Das aus den Thlaspisamen entwickelte Knoblauchöl betrug 0,836%; dieselben enthielten 1,60% Lecithin, und in dem alkoh. Extrakt wurden nach Abscheiden des Glucosids 1,84% Rohrzucker bestimmt. Sinapis arvensis

L. (gleicher Herkunft) enthielt Myrosin und Rhodan, dagegen keine Myrons.; ferner ein schwefelhaltiges, in Ä. unl.; in W. und Weingeist l. Glucosid, sowie ein in Weingeist l. Alkaloïd. Eine Lsg. der beiden letzteren wirkte nach subkutaner oder intravenöser Einspritzung tödlich auf Kaninchen und Meerschweinchen; Einführung in den Magen war unschädlich. Das Glucosid ähnelte in seinen Rkk. dem im gelben Senf vorkommenden Sinalbin. Indischer Raps: Die aus Indien beschafften 4 Samensorten (Brassica glauca, Roxb.; Br. ramosa, Roxb.; Br. dichotoma, Roxb.; Br. juncea, L.;) zeigen grofse Ähnlichkeit in der Zus. Die aus ihnen entwickelte Senfölmenge übersteigt in zweien schon den Grenzwert (0,5 %) und wird nach dem Auspressen des Fettes natürlich noch wachsen. Raphanus raphanistrum L. enthält keine senfölentwickelnden Bestandteile. Brassica napus L. (Raps), Brassica rapa oder campestris L. (Rübsen) und Brassica nigra, Koch (schwarzer Senf) enthalten alle Myrosin und Sinigrin, woraus sich Senföl entwickeln kann. (Tidskrift for det norske Landbrug II. **1895**. 145—52 u. 273—85; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **24**. 600—3). HAEFCKE.

Analytische Chemie.

R. Mauzelius und **A. Vesterberg**, *Versuche über die Bestimmung von Calcium und Magnesiumcarbonat im Boden.* Vff. bestimmten in 16 steifen Lehmsorten CO_2 (gewichtsanalytisch) u. die durch 0,9—1 %ige HCl auszuziehenden Mengen von CaO und MgO. Der den letzteren entsprechende Gehalt an CO_2 überstieg den direkt gefundenen um 0,58 % im Mittel, da offenbar die leicht zersetzlichen zeolithischen Kalkverbb. durch HCl mehr oder weniger angegriffen werden, je nach Konzentration und Temperatur der angewandten S. Vff. empfehlen, bei genaueren Carbonatbestimmungen in Böden stets eine Kohlensäurebestimmung vorzunehmen. (Redogörelse för verksamheten vid Ultuna landtbruksinstitut år **1894**. 62—71; BIED. **24**. 583—84.) HAEFCKE.

G. Vortmann, *Elektrolytische Bestimmung der Halogene* (II. Mitteilung). (Elektrochem. Ztschr. **1895**. 170—72. — C. **95**. II. 689.) SCHMITZ-DUMONT.

L. de Koningh, *Bestimmung von schwefliger Säure in Carbolpulvern.* Man destilliert mit Salzs. u. fängt das Destillat in Bromwasser auf. Die SO_2 oxydiert sich zu H_2SO_4 und wird als solche bestimmt. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis das Bromwasser durch die übergehenden Phenol- u. Kresoldämpfe fast entfärbt ist. Kleine Mengen von Bisulfiten können der Wahrnehmung entgehen, indem sie sich schon in dem porösen Pulver zu Sulfaten oxydieren. In diesem Falle ist MUTER's Methode (**90**. I. 840) zu empfehlen. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **7**. 329—30. November.) MUHLERT.

W. van Dam, *Beitrag zur Kenntnis der Bestimmung des Stickstoffs in den Aminen und ihren Chlormetallverbindungen.* Vf. prüft die Fehler nach, welche von DÉLEPINE (**95**. I. 507) bei der Stickstoffbestimmung von Chloroplatinaten nach der Methode von KJELDAHL entdeckt hat. Längeres Erhitzen und Arbeiten nach der von GUNNING gegebenen Modifikationen verbessert die gewonnenen Zahlen nicht. Für Ammonium- u. Methylchloroplatinate findet Vf. so überhaupt keinen Stickstoff. Aufser dem Ammoniumchloroplatinat liefern alle Verbb. befriedigende Resultate, wenn man nach der Methode von WILFARTH (Zugabe eines Tropfens Quecksilber) verfährt. Auch das Ammoniumchloroplatinat liefert die berechneten Zahlen, wenn bei der Bestimmung Zinkstaub zur H_2SO_4 gefügt wird. Merkwürdigerweise liefern die Doppelsalze des Äthylamins mit Sublimat und sogar mit Goldchlorid sowohl bei Anwendung der Modifikation von GUNNING als auch nach der von WILFARTH sofort zufriedenstellende Resultate. Dafs sich beim Erhitzen des Chloroplatinats des Ammoniumchlorids mit H_2SO_4 Stickstoff entwickelt, beweist Vf. direkt. Aber erst

nach 5-stündigem Erhitzen ist aller Stickstoff ausgetrieben, da dieses Chloroplatinat sehr schwer zers. wird. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**. 217—26. Delft. Chem. Lab. p. polytechn. Schule.) FROMM.

L. de Koningh, *Nachweis des Arsens in Legierungen.* Die zum Nachweis des Arsens in Kupfer gebräuchliche Methode der Destillation mit Eisenchlorid u. Salza. läfst sich auch auf Blei-Zinnlegierungen zupassen, wenn man einen so grofsen Überschufs von Eisenchlorid nimmt, dafs fast gar keine H-Entw. stattfindet. Die Metalle l. sich dann nur auf Kosten des Eisenchlorids. Es geht dann nur Arsenchlorid über. Sollte etwas Zinnchlorid mit übergehen, so wird es in dem stark s. Destillat durch H_2S jedenfalls nicht gefällt. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **7**. 330—31. Nov.) MUHLERT.

J. E. Clennell, *Über die Bestimmung der einfachen Cyanide in Ggw. der komplexen Cyanide und gewisser anderer Substanzen.* Die Titration des Cyankaliums durch Silbernitrat wird durch die Ggw. von *Ferrocyankalium* nur dann gestört, wenn die Lsgg. sehr verdünnt sind. Eine Lsg. mit 0,05% KCN gab um 16% zu hohe Zahlen. Bei Anwendung der Jodmethode ist der durch Ferrocyankalium hervorgerufene Fehler geringer. *Ferricyankalium* stört weder die Titration nach der Silbernitrat-, noch nach der Jodmethode. Ggw. von *Rhodanid* macht die Endrk. der Silbertitration etwas undeutlich, stört aber nicht die Jodmethode. Bei Ggw. von *Ammoniumcarbonat* erhält man nach der Silbermethode zu hohe Resultate, kann dieselben aber durch Zusatz von Jodkalium vermeiden. Bei Ggw. des Zinkdoppelcyanids geben beide Methoden falsche Resultate, und man kann den Gehalt an Cyanid nur indirekt aus der Differenz des gesamten Cyans und des an Zink gebundenen Cyans ermitteln.

Es ist oft bei der Goldextraktion wichtig, die in den Cyanidlsgg. vorhandenen komplexen Cyanide zu bestimmen. Man bestimmt das *Ferrocyankalium* durch Titration mit Permanganat in saurer Lsg. Das Ferricyankalium wird nach der durch MOHR modifizierten LENSSEN'schen Methode bestimmt. Zur Bestimmung des Zinks setzt man zu der Lsg. Ferrocyankalium und säuert an, wobei das Zink als unl. Ferrocyanid fällt:

$$3K_2Zn(CN)_4 + 2K_4Fe(CN)_6 + 12H_2SO_4 = K_2Zn_3(Fe[CN]_6)_2 + 12KHSO_4 + 12HCN.$$

Das überschüssige Ferrocyankalium mifst man mit Kaliumpermanganat zurück, wobei der Nd. des Zinkferrocyanids nicht stört. Zur Bestimmung des Gesamtcyanids in Ggw. von Zink setzt man gleichfalls Ferrocyankalium zu und titriert mit Jodlsg. und Stärke. Die Lsgg. müssen neutral sein. (Chem. News **72**. 227—29; 8/11. Johannesburg, Transvaal.) BODLÄNDER.

Wilhelm Michaelis, *Über die Trennung der löslichen, verbindungsfähigen und hydraulischen Kieselsäure von der quarzartigen.* Vf. entgegnet G. LUNGE (S. 947), dafs es ihm darauf angekommen sei, zu konstatieren (S. 662), dafs eine Lsg. von kohlensaurem Natron häufig nicht die gesamte Menge der vorhandenen „löslichen" Kiesels. zu lösen vermöge, ferner, dafs beim Erhitzen im Wasserbade Quarz von 10%iger Kalilauge nicht angegriffen werde, während sich LUNGE's Angaben auf das Kochen mit Kalilauge beziehen. Das vom Vf. hervorgehobene Durchrinnen von feinstem Quarzpulver wird niemals beim Filtrieren der Lauge beobachtet, sondern stets gegen Ende des Auswaschens, so dafs nicht einzusehen ist, warum sich Sodalsg. in dieser Beziehung anders verhalten sollte, als Kalilauge. (Chem.-Ztg. **19**. 2002. 6/11.) MEYER.

G. Meillère, *Bereitung von Trockenrückständen oder Extrakten bei niedriger Temperatur für die Analyse veränderlicher Flüssigkeiten: Blut, Milch, Harn, ver-*

gorenen Flüssigkeiten etc. Vf. empfiehlt, genau abgemessene oder abgewogene Mengen der Fl., von porösen Stoffen, Glaswolle, Bimsstein, Koks, Kork u. dergl. aufsaugen zu lassen und, eventuell im luftleeren Raume, bei 75° C. zu trocknen. Die Temperatur wird durch einen vom Vf. konstruierten Thermoregulator reguliert. Um den Trockenrückstand der *Milch* zu bestimmen, schlägt er vor, die von den porösen Materialien aufgesaugte Milch durch eine abgewogene Menge Lab oder besser Pepsin zu koagulieren, wodurch zugleich die Deckenbildung vermieden wird. — *Harn* bei 75° im Vakuum verdunstet, erleidet weder Veränderungen durch die Einw. der sauren Salze auf den Extraktivstickstoff, noch Verluste durch die Verflüchtigung von Harnstoff. Man bestimmt außerdem im Harn den Harnstoff, die Salze, die Harns., event. Zucker u. Albumin. Die Differenz zwischen der Summe dieser Bestandteile u. dem Rückstand bei 75° giebt sehr nützliche Anhaltspunkte für die allgemeine Ernährung und die Eliminierung der unvollkommen oxydierten Stoffwechselprodd. — *Wein* und andere *vergorene* Flüssigkeiten soll man zunächst bei 35—40° halten und dann allmählich die Temperatur auf 75° steigern. — Feste *Fettsäuren* (für die Analyse der Fette) bestimmt man derart, daſs die Seife in kochendem W. gel., dann mit Salzs. zersetzt wird; nach dem Erstarren der festen Fettss. filtriert man. Das Filter wird in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglase gewogen u. bei 75° getrocknet. (J. Pharm. Chim. [6.] **2**. 396—400. 1/11.) PROSKAUER.

G. Denigès, *Über eine spezifische Farbenreaktion der Chlorate.* Dasselbe Reagens, welches Vf. für die Weins. (S. 256) vorgeschlagen hat, u. das aus einer Lsg. von 1 g Resorcin in 100 ccm W. mit 10 Tropfen Schwefelsäure besteht, gestattet, Chlorate selbst in Gemischen zu erkennen. Man versetzt in einem Reagierglas ein oder zwei Tropfen der zu untersuchenden Lsg. mit 2 ccm reiner Schwefels., kühlt die Mischung ab und fügt 5 Tropfen der Resorcinlösung (ohne zu schütteln) unter Einstellen in kaltes W. hinzu. Sobald die Lsg. nicht mehr als 2% Chlorat enthält, entsteht eine grüne Färbung, die selbst noch bei 0,01 mg Chloratgehalt bemerkbar ist. Die Nitrate geben unter den gleichen Bedingungen nur eine gelbliche, in der Wärme rotviolett werdende Rk. Da Nitrite eine, die grüne Chloratrk. verdeckende, blauviolette Färbung hervorrufen, so soll man der Salzlsg. (2—3 ccm) etwas NH_3 zusetzen, filtrieren, mit Essigsäure übersättigen, auf 4—5 Tropfen eindampfen, mit 10—15 Tropfen W. verdünnen und davon 1—2 Tropfen, wie oben angegeben, mit der Resorcinlsg. behandeln. Chromat- oder permanganathaltige Flüssigkeiten müssen mit Schwefelammonium behandelt, mit Essigs. angesäuert, gekocht, filtriert und in der Kälte mit dem Reagens versetzt werden. Jodide entfernt man vor Ausführung der Rk. durch Bleiacetat, Quecksilberchlorid oder Höllensteinlsg.

Die Resorcinrk. ist für die Chorate charakteristisch u. hat vor der Anilinsulfatrk. den Vorteil, daſs sie nicht den Bromaten eigen ist. — Die von Nitriten nach obigem Verf. befreite Fl. läſst sich für den Nachweis der Nitrate durch Eisenvitriol ververwenden. So kann man mittels des Resorcins und Eisensulfat vier Kategorien von Salzen nachweisen: die Tartrate, Nitrite, Nitrate und Chlorate. (J. Pharm. Chim. [6.] **2**. 400—2. 1/11.) PROSKAUER.

Otto Förster, *Zur Bestimmung des Senföles.* Vf. wendet sich, ohne neues experimentelles Material beizubringen, gegen eine Kritik von A. SCHLICHT, welche derselbe gegen das vom Vf. vor einigen Jahren vorgeschlagene Verf. zur Bestimmung des Senföles durch Umsetzung desselben mit Ammoniak und Quecksilberoxyd gerichtet hatte. (Chem.-Ztg. **19**. 2002. 6/11. Dahme. Landw. Versuchsstat.) MEYER.

E. Manceau, *Über die Bestimmung des Tannins in den Weinen.* Die Bestimmung von Tannin mittels titrierter Lsgg. von Gelatine, mit Eisenchlorid, mit Zinkacetat und die Anwendung von Darmsaiten nach GIRARD geben bei allen Verf. verschiedene und auch untereinander nicht stimmende Resultate. Nur die GIRARD'sche

Methode bewirkt das vollständige Ausfällen des Tannins aus einer Lsg. Doch erfordert diese Methode langwierige u. minutiöse Behandlungen u. ist auch nicht genau bei Bestimmung geringer Mengen Tannin. Die vom Vf. zu untersuchenden Weine enthielten nur 0,020 g Tannin pro Liter. Die angewandte Methode bestand in der kombinierten Anwendung von Darmsaiten u. $KMnO_4$. 100 g Wein werden mit 15 g Darmsaiten eine Woche lag bei 15° stehen gelassen. Man titriert dann mit Hilfe einer Lsg. von $KMnO_4$ von der 1 ccm 0,2 mg Gallotannin entspricht unter Anwendung einer schwefelsauren Indigotinlsg. als Indikator. Aus der Differenz zwischen dem Mol. $KMnO_4$, welches zum Entfärben von 25 ccm des ursprünglichen Weines und demjenigen Mol., welches zur Entfärbung des vom Tannin vollkommen befreiten Weines gebraucht wird, läſst sich die in 25 ccm enthaltenen Menge Gallotannin berechnen. Um die Darmsaiten zu präparieren, werden nicht geölte Violinsaiten andauernd mit alkoholhaltigem u. säurehaltigem W. u. dann mit reinem W. behandelt, bis die Membran an diese Lösungsmittel nicht mehr Substanzen abgiebt, welche $KMnO_4$ in der Kälte reduzieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 646—47. [4/11*.].) Hesse.

G. Dragendorf, *Beiträge zur gerichtlichen Chemie.* Vf. giebt einen Überblick über die Arbeiten seiner Schüler aus den letzten Jahren. Dieselben hatten die Aufgabe, für eine Reihe neuer, starkwirkender Medikamente den geeignetsten Modus ihrer Isolierung aus komplizierteren Mischungen, wie Speisebrei, Blut, Körperteile etc., festzustellen, ferner den Nachweis derselben durch Kontrolle bekannter u. Aufsuchung neuer Rkk. möglichst sicher zu machen. Hierbei wurde auf die mit Hilfe des Spektroskops erkennbaren Eigentümlichkeiten der besseren Farbenrkk. besonderes Gewicht gelegt. Bezüglich der Einzelheiten muſs auf die Originalarbeit, deren Inhalt kurz in Vf.'s Buche: „Ermittelung von Giften" (4. Aufl.), schon veröffentlicht worden ist, verwiesen werden. (Arch. der Pharm. **233**. 612—30. 1/11. [27/7.].) v. Sodern.

J. Spennrath, *Chemische und physikalische Untersuchung der gebräuchlichen Eisenanstriche.* Die Abhandlung befaſst sich mit den als Rostschutz verwandten Ölfarbenanstrichen, erörtert die bekannte Thatsache, daſs aus Öl u. Farbkörper des Anstriches sich keine Seife bildet, sowie den Erhärtungsprozeſs des Anstriches und bringt dann einige Beobachtungen über die Haltbarkeit der Anstriche aus der Praxis. Aus diesem Abschnitt sei folgendes angeführt: Die Zerstörung der Zinkweiſsanstriche beruht auf der Umwandlung des ZnO durch CO_2 der Atmosphäre in $ZnCO_3$, die hierdurch bedingte Volumzunahme führt bei der Unmöglichkeit einer Ausdehnung zu Lockerung des Anstriches. Das Schwarzwerden eines Zinkweiſsanstriches in HCl-haltiger Luft wird durch die verkohlende Wirkung der HCl auf das Leinöl verursacht. Die haltbaren Farbkörper sind: 1. Kohlenstoff in seinen verschiedenen Modifikationen. Künstlich bereiteter ist weniger haltbar als Graphit. 2. Bleimennige soll nach einigen Angaben schlechte Resultate geben, doch zeigen diese Anstriche nur dieselben Mängel wie alle Ölfarben. 3. Bleiweiſs, in H_2S- u. S-haltiger Luft unbeständig. 4. Schwerspat, unbedingt haltbar. 5. Totenkopf, künstliches Fe_2O_3, sehr widerstandsfähig; ebenso 6. Eisenmennige, natürlich vorkommendes Fe_2O_3, irrtümlich wird behauptet, daſs dieser Farbkörper als Rost auch rosterzeugend wirke. Die behauptete elektrochemische Wirkung einiger Zn-haltiger Anstriche auf Eisen ist belanglos. Zn-Anstriche sind im Freien nicht verwendbar. „Schuppenpanzerfarbe" enthält nicht, wie behauptet, Eisenmennige in kleinen, regelmäſsigen, sich übereinander legenden Schüppchen, sondern in unregelmäſsigen, scharf geschnittenen, spröden Fragmenten. Bezüglich der das Bindemittel, den Firnis, angreifenden Einflüsse ergab sich: 1. Jeder Ölanstrich wird von SS. mit Ausnahme der verd. H_2SO_4 angegriffen, u. zwar von Gasen stärker als von verd. Lsgg. 2. Jeder Ölanstrich wird von Alkalien angegriffen. 3. W. greift stärker an als Salz-Lsgg., in der Wärme eine

gischer als in der Kälte. Die meisten Zerstörungen sind auf Wirkungen der Wärme zurückzuführen. Von 2 Anstrichen ist derjenige der haltbarere, dessen Farbkörper das kleinere D. hat. (Verhandl. d. V. z. Bef. Gewerbfl. **1895**. 245; Dtsch. Chem.-Ztg. **1895**. 361 u. 62.) SCHMITZ-DUMONT.

Beschlüsse *betreffend die Untersuchung und Beurteilung der Speisefette und Öle.* A. Untersuchungsmethoden. Chemische Prüfungsmethoden. 1. Rk. von Baudouin, modifiziert von V. VILLAVECCHIA u. G. FABRIS: Lsg. von 2 g Furfurol KAHLBAUM) in 10 ccm A., davon 0,1 ccm zu 10 ccm Öl gegeben, $^1/_2$ Minute mit 10 ccm HCl (D. 1,19) geschüttelt; Rotfärbung = Sesamöl (Bari-Öle geben oft schwache Färbungen). Bei Eintritt anderer als roter Färbungen ist die Rk. nicht maßgebend. — 2. Rk. von BECHI: Lsg. von 1 g $AgNO_3$ in 5 ccm W. versetzt mit 200 ccm A., 20 ccm Ä. u. 1 ccm HNO_3 (D. 1,4), davon 3 ccm mit 10 ccm Fett gemischt, im kochenden Wasserbad 10 Minuten erhitzt; Braun- bis Schwarzfärbung = Cottonöl. — 3. Rk. von WELMANNS: 5 g MoO_3 mit Na_2CO_3-Lsg. neutralisiert, mit 1 g Na-Phosphat zur Trockne verdampft, in einer Platinschale geschmolzen, die Schmelze in h. W. gel. mit konz. HNO_3 versetzt, bis die gelbe Farbe nicht mehr intensiver wird u. mit W. auf 100 ccm verd. — oder 5 g käufliches Na-Phosphomolybdat in W. gel., mit HNO_3 versetzt, auf 100 ccm verd. Von dem Reagens 2 ccm mit Lsg. von 1 ccm Fett in 5 ccm Chlf. 1 Minute geschüttelt, Grünfärbung der wss. Schicht auf Zusatz von NH_3 blau werdend = vegetabilisches Fett (Kokosfett ausgenommen). — 4. Rk. von Allen. Gleiche Volume Fett u. HNO_3 (D. 1,4) $^1/_2$ Minute geschüttelt, 15 Minuten stehen gelassen; kaffeebraune Färbung = Cottonöl. — 5. Temperaturerhöhung mit konz. H_2SO_4 nach MAUMENÉ: 50 g Fett in einem 100 ccm fassenden Becherglas von 5 cm Durchmesser geschmolzen, das Becherglas in ein Wasserbad von 40—42° gesetzt, 10 ccm H_2SO_4 (95,6% H_2SO_4-haltig) auf 40° erwärmt unter Umrühren rasch zulaufen gelassen. Als Rührer wird ein Thermometer benutzt. — Jodzahl nach v. HÜBL: Reagenzien: 25 g J. in 500 ccm A.; 30 g $HgCl_2$ in 500 ccm A.; 25 g Na-Thiosulfat in 1 l W.; 10 g KJ in 100 ccm W.; 3,874 g $K_2Cr_2O_7$ in 1 l W.; Stärke-Lsg. (überflüssig d. Ref.). Titerstellung des $Na_2S_2O_3$ nach VOLHARD; 10 ccm KJ-Lsg., 20 ccm $K_2Cr_2O_7$-Lsg., 5 ccm HCl (D. 1,19) = 0,2 g J. Bestimmung der Jodzahl mit obigen Reagenzien wie üblich unter Verwendung von 0,15—0,20 g Trocknendem u. 0,3—0,5 g nicht trocknendem Öl, zum wenigsten 4 Stunden langem Stehen des Vers. im Dunkeln u. Ausführung eines blinden Vers. — Verseifungszahl 2 g Fett mit 25 ccm alkoh. KOH (30 g KOH gel. in 100 ccm W. auf 1 l verd.) auf dem Wasserbad verseift mit $^1/_2$N.-HCl u. Phenolphtalein zurücktitriert. Gleichzeitig ein blinder Vers. vorzunehmen. — Ranzidität: 10 g Fett gel. in 50 ccm A. Ä. mit alkoh. oder wss. $^1/_{10}$ N.-KOH-Lsg. u. Phenolphtalen titriert. 1 Ranziditätsgrad (nach KÖTTSTORFER) = 1 ccm 1 N.-KOH für 100 g Fett. — Wasser u. andere Nichtfette: Qualitative Prüfung auf W. durch Erhitzen im Reagensrohr nicht über 120°; quantitative Bestimmung wie bei Butter. Qualitative Prüfung auf Nichtfette: 10 g Fett wie bei der Verseifungszahl verseift, nach Abdestillieren des A. muß sich der Rückstand klar in W. lösen. — Physikalische Prüfungsmethoden: D. im Dampfmantelapp. nach AMBÜHL; Refraktion bei 40° womöglich mit dem Butterrefraktometer von ZEISS; F. im Kapillarrohr; E. nach DALICAN. — B. Beurteilung von Schweinefett u. Olivenöl zu bestimmen: 1. Prüfung auf W. u. Nichtfette. 2. Qualitativ auf fremde Fette. 3. D. 4. Refraktion — in besonderen Fällen zu bestimmen: Jodzahl, Verseifungszahl, Temperaturerhöhung nach MAUMENÉ, F. u. E. — Anhaltspunkte zur Beurteilung:

D_{100}.	60—62°	Schweinefett	61—63°	Olivenöl
Refraktion	49—53°	„	53—55°	„
Temperaturerhöhung	24—28°	„	39—42°	„

Für die Jodzahl (gewöhnlich 55—63 Schweinefett; 78—84 Olivenöl) werden keine Grenzzahlen aufgestellt. Bei Ranzidität ist auch Geruch u. Geschmack zu berücksichtigen. Schweinefett zeigt selten >5° Ranzidität. (Verein schweizerischer analytischer Chemiker. 27/8*. Neuchatel; Z. Nahrungsmittel und Hyg. **9**. 328—29.)

SCHMITZ-DUMONT.

Beschlüsse, *betreffend Untersuchung und Beurteilung der Seifen.* In denselben werden nur feste (Natron-) Seifen und Schmier- (Kali-) Seifen berücksichtigt. A. Untersuchungsmethoden: 1. Wasser. Von einer guten Mischprobe werden 5—10 g 2—4 Stunden bei 40° oder im luftverdünnten Raum über H_2SO_4 > 11 Stunden vorgetrocknet, dann 6 Stunden auf 100—103° erwärmt. — 2. Fettss. 5—8 g Seife (oder die unter 1. erhaltene Probe) werden in 30—40 ccm W. unter Erwärmen gel., mit überschüssiger N.-H_2SO_4 versetzt, mit 100 ccm Ä. geschüttelt, der Ä. ganz oder zum aliquoten Teil in tariertem Kölbchen verdampft und die Fettss. nach 2-stündigem Verbleiben im Wassertrockenschrank gewogen mit 0,9675 multipliziert = Fettsäureanhydrid. — 2. Gebundenes Alkali. Die unter 2 erhaltenen Fettss. in etwa 20 ccm A. gel. werden mit alkoh. $^1/_2$N.-KOH u. Phenolphtaleïn titriert. — 4. Gesamtalkali bestimmt durch Rücktitration der unter 2 erhaltenen wss. Lg. mit $^1/_2$N.-KOH und bei festen Seifen auf Na_2O, bei Schmierseifen auf K_2O berechnet. — 5. Alkalicarbonat = Gesamtalkali — gebundenes Alkali berechnet auf Na_2CO_3, bezw. K_2CO_3, wenn Prüfung mit $HgNO_3$ oder Phenolphtaleïn Abwesenheit von freiem Alkali ergiebt. — 6. Freies Alkali 5 g Seife gel. in 100 ccm A., in tariertem Stöpselcylinder gewogen, dies in W. von 50—60° gestellt, bis die Lg. klar geworden; hierauf wird vorsichtig ein Teil der klaren Lg. in ein Becherglas gegossen, der Cylinder zurückgewogen, die Lg. im Becherglas titriert und das Resultat auf die Gesamtmenge berechnet — 7. Harzbestimmung nach v. HÜBL u. STADLER. Etwa 1 g des Harzfetts.-Gemenges in 20 ccm A. unter Erwärmen gel., mit NaOH-Lg. u. Phenolphtaleïn als Indikator neutralisiert, mit W. auf 200 ccm verd. wird k. mit $AgNO_3$ vollständig gefällt. Der Nd. wird mit W. gewaschen, bei 100° getrocknet u. im SOXHLET-App. mit A. extrahiert; der Ätherauszug wird im Scheidetrichter mit verd. H_2SO_4 geschüttelt, von dieser getrennt, im tarierten Kolben verdampft u. der Rückstand bei 100° getrocknet.

B. Beurteilung: Stets zu bestimmen a. quantitativ: W., Fetts., Gesamtalkali, Alkalicarbonat. b. qualitativ: Freies Alkali. In guter Natronseife nur Spur freies Alkali u. < 0,5% Na_2CO_3 zulässig; Medizinal- u. Toilettenseifen sollen kein freies Alkali enthalten; medizinische Seifen müssen die auf der Etiquette angegebenen wirksamen Bestandteile enthalten. (Verein schweizerischer analytischer Chemiker 27/8.* Neuchatel; Zeitschrift für Nahrungsmittelunters. u. Hygiene **9**. 329—40.)

SCHMITZ-DUMONT.

Technische Chemie.

G. Kroupa, *Die Anlage für den Cyanidprozeſs in Worcester (Transvaal).* Der SIMENS-HALSKE-Prozeſs (vgl. **95**. I. 715) ist die einzige bisher im Großbetriebe bewährte Form des MAC ARTHUR-FORREST-Verf. (**94**. II. 502). Durch Anwendung des elektrischen Stromes an Stelle von Zn zur Ausfällung des Au wurde erst die rentable Gewinnung des Au aus starken und besonders schwachen Cyanidlaugen möglich. Um bei diesen verhältnismäſsig schwachen Au-Lsg. Verluste an elektrischer Kraft durch Wasserzers. möglichst zu vermeiden, machte es sich erforderlich, die Lauge in beständiger Zirkulation zu erhalten, und eine möglichst große Kathodenfläche anzuwenden. Hg war als Kathode nach dieser Seite hin ungeeignet, weil es zu teuer, u. weil bei der geringen Menge Au in der großen Menge Hg (nach einmonatlichem

Betrieb etwa 23,25 kg Au auf 756 g Hg) eine Trennung des Au auf mechanischem Wege unmöglich, Trennung durch Destillation mit zu grofsen Verlusten an Hg verbunden ist, und weil endlich der Vorteil senkrechter Kathodenanordnung wegfällt. Die mit Rücksicht hierauf im PELATAN-CLERICI-Verf. empfohlenen Kathoden aus amalgamiertem Cu-Blech hielten das abgeschiedene Au nicht hinreichend fest. Am besten bewährten sich dünne Bleibleche, da 1. das Au fest an ihnen haftet, 2. die Kosten gering sind, 3. das Au sich leicht von ihnen trennen läfst u., 4. es stärker elektropositiv als die aus Eisen gefertigten Anoden ist, so dafs bei Abstellen des Stromes kein entgegengesetzter Strom eintreten kann. Drei derartige Bleche 0,61 × 0,92 m hängen auf jedem Rahmen, u. 87 Rahmen in jedem Bade, so dafs eine Kathodenoberfläche von 145,64 qm = 118,25 kg Pb auf jedes Bad kommt. Die sonst als Anodenmaterial geeignete Kohle, war hier nicht verwendbar, da sie durch die Stromwirkung zerfällt, und der entstehende Staub das KCy zers.; Anoden aus Zn würden einen störenden Nd. von Zn-Ferrocyanid in der Lauge verursachen. Die hier gebrauchten Eisenbleche oxydieren sich auch unter der Stromwirkung zu Fe_2O_3, welches mit dem beim Auslagen der Erze gebildeten K_4FeCy_6 der Lauge als Berlinerblau ausfällt. Aus diesem Nd. wird durch Lösen in NaOH und Schmelzen mit K_2CO_3 KCy zurückgewonnen, was besonders bei Verarbeitung sulfidischer, viel K_4FeCy_6 gebender Erze wichtig ist.

Die Au-Fällung wird mit sehr schwachem Strom 0,6 Amp. pro 1 qm Kathodenfläche und 7 Volt bei 5 cm Kathodenabstand bewirkt, hierdurch soll ein harter, festhaftender Au-Nd. erzielt werden, die Anoden geschont (auf 3000 t Lauggut wurden 489 kg Fe verbraucht) und nur eine unbedeutende Kraft zur Stromerzeugung beansprucht werden (es werden 5 e motorische Kraft gebraucht).

Beschreibung der Anlage: Die Anlage unterscheidet sich von der des MAC ARTHUR-Prozesses nur in der Einrichtung des Goldfällapp. Die speziellen Einzelheiten lassen sich ohne die Abbildungen des Originals nicht wiedergeben. Wird fortgesetzt. (Österr. Z. Berg-Hütt. **43**. 583—85.) SCHMITZ-DUMONT.

Marc Merle, *Übersicht über die Fortschritte in der Behandlung der Goldmineralien.* (Schluſs zu S. 1019.) Nach beendeter Besprechung der Cyankaliextraktion wendet sich der Vf. zu den „gemischten Extraktionsmethoden", beruhend auf der Anwendung von Chlorbrom oder Brom und Cyankalium. Es werden darauf die Bedingungen erörtert, welche im gegebenen Falle die eine oder die andere der „nassen" Methoden vorteilhafter erscheinen lassen, wobei nur auf die beiden Hauptverfahren: Chlor- u. Cyankaliumextraktion, Rücksicht genommen wird. Es folgt die Ausfällung des Goldes aus der Cyankalilsg.: 1. Durch Zink, 2. elektrolytisch nach SIEMENS u. HALSKE, 3. elektrolytisch nach KEITH, worauf der Gufs u. die Affinierung des Goldes den Schluſs bilden. Als Anhang werden die Unterss. von WARWICK über die Löslichkeit des Goldes in Cyankalium und über den Einfluſs von Metallcyaniden auf dieselbe besprochen (Eng. and Mining Journ. Juni) und die Methoden zur Titrierung des Cyans in den unreinen Cyankalilaugen kritisch beleuchtet. (Mon. scient. **1895**. II. 773—89. November.) MEYER.

M. Hollrung, *Weitere Versuche zur Bekämpfung der Rübenmüdigkeit durch Kalisalze.* Vf. faſst die Ergebnisse der Düngungsversuche folgendermafsen zusammen: 1. Trotz der Zufuhr von Kali machte sich auf allen Versuchsparzellen die Rübennematode bemerkbar, deren Einw. auf das Wachstum der Rüben vielfach stärker war als jene der Kalidünger. — 2. Die Kalidünger erhöhten das Erntequantum. — 3. Der Zuckergehalt wurde im allgemeinen herabgedrückt, am wenigsten bei den reinen Kalisalzen. — 4. Die Salzdüngungen erhöhten den Nichtzuckergehalt. — 5. Dieselben haben 1894 aber auch namhafte Steigerung des Zuckerertrages pro Morgen bewirkt. — 6. Bei Chlorkalium, Viehsalz und Kainit war ein Reingewinn, bei Kar-

... zu verzeichnen. — 7. Von grofsem Einfluſs auf die Erfolge der ... war die Zeit ihrer Anwendung. Dieselben sollten niemals später als ... vor der Bestellung ausgestreut werden, wenn nicht Aufgang und Qualität ... erheblich leiden sollen. — 8. Die Kalisalze haben im ganzen in dem ... Jahre 1894 besser gewirkt als in dem trockenen Jahre 1893. (6. Ber. über ... Thätigk. d. Vers.-Stat. f. Nematodenvertilgung und Pflanzenschutz zu Halle a/S. ...—95. Biedd. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **24**. 589—90.) Haefcke

H. Müller, *Die Ansiedelung guter Hefen im Weinbergsboden.* Ein Hauptgrund für die oft beobachtete ungleiche Wirksamkeit der angewandten Reinhefen ist die Beschaffenheit der Eigenhefe der Trauben. Die seither in Vorschlag gebrachten Methoden, die Wirkung der Eigenhefe ganz auszuschliefsen, indem man den frischen Traubensaft durch Filtrieren, Zentrifugieren oder Pasteurisieren von Pilzkeimen befreit, bieten für die Praxis zu grofse Schwierigkeiten. Vf. stellte Versuche zur Verbesserung der Eigenhefe der Trauben, indem er die Trester von mit Reinhefe vergorener Weifsweinmaische bald nach dem Abpressen im Weinberge verstreute und leicht unterhackte. Eine Reihe von Versuchsmosten zeigten in ihrem Gärverlauf erhebliche Unterschiede zu Gunsten des Verf. Die mit den Trestern zugeführte Hefe war noch nach 1½ Jahren im Boden vorhanden. Die Trester dürfen vor dem Ausstreuen nicht längere Zeit liegen, sondern müssen frisch ausgestreut und sofort untergehackt werden, damit nicht reichliche Entw. von Schimmelpilzen eintritt, welche fördernd auf die Fäulnis der Trauben einwirken können. (IV. Jahresbericht der Vers.-Stat. für Obst-, Wein- und Gartenbau in Wädensweil **1893—94**. 68.; Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **2**. 361. Oktober). Haefcke

H Müller, *Eigenschaften und Verwendung der Reinhefen.* Man wähle zur Gärung im Grofsen nur solche Rassen, die sich schnell zu vermehren und rasch eine kräftige Gärung zu erregen vermögen. Vf. stellte fest, daſs die Gärkraft in hohem Maſse von der Beschaffenheit der zu vergärenden Fl. abhängig ist. Rassen, die in Weifswein sehr gärkräftig sind, sind es weniger in Rotwein oder Obstmosten und umgekehrt. Besonders wichtig ist die Wirkung der Reinhefe für die Bouquetbildung durch Unschädlichmachen von Hefen und Pilzen, die unangenehme Geruchsstoffe erzeugen. Erzeugung eines bestimmten Bouquets in einem beliebigen Wein durch Vergären mit einer bestimmten Rasse erscheint nach wie vor ausgeschlossen, da die Bouquetbilduug im wesentlichen von der Art und Beschaffenheit der Mostbestandteile abhängig ist. Bei Traubenwein setze man die möglichst frische Hefe den Trauben sofort beim Stampfen oder Mahlen zu, beim Obstwein dem ersten von der Presse laufenden Moste, oder wenn man nicht gleich abpreſst, dem frisch gemahlenen Obst. (IV. Jahresbericht der Vers.-Stat. für Obst-, Wein- und Gartenbau in Wädensweil **1893—94**. 74.; Forsch.-Ber. über Lebensm. u. ihre Beziehungen zur Hyg. etc. **2**. 362. Oktober.) Haefcke

Georg Zirn, *Über Milchzuckerfabrikation.* Vf. macht einige, auf eigener Erfahrung beruhende Mitteilungen über den gegenwärtigen Stand der Milchzuckerfabrikation unter Berücksichtigung der derzeitigen Absatz- und Rentabilitätsverhältnisse. Die Schilderung der Milchzuckerdarst. bezieht sich auf einen Betrieb, in dem täglich bis zu 20 000 l Molke verarbeitet werden. Sie zerfällt 1. in die Rohzuckergewinnung, d. h. Ausscheidung des in der Molke enthaltenen Milchzuckers in Krystallform, 2. Raffinierung. — Die Rohzuckergewinnung durch Eindampfen der Molke in Kupferkesseln ist nicht rationell, heute findet dasselbe fast nur noch in Vakuumapparaten statt, und zwar thunlichst bald nach Gewinnung der Molke. Eine Molke in der infolge von Labwirk. Milchs. vorhanden ist, liefert einen schwierig krystallisierenden Zucker. Ihr weiter schädigender Einfluſs, den Milchzucker zu Lakton zu invertieren, bei der nachherigen, andauernden Verdampfungstemperatur, wird so

besten durch Abstumpfung mittels so viel Sodalsg. verhindert, dafs die Molke noch eben sauer reagiert. Die Verwendung von Kalk hierzu, ebenso das Aufkochen transportierter Molke mit Kalkmilch, hält Vf. nicht für vorteilhaft. Als passender erachtet er im letzteren Falle die Konservierung mit Formalin (100 g auf 1000 l). Vf. beschreibt nunmehr den Vorgang beim Eindampfen, wozu man in kleineren Anlagen den Einkörper-, in gröfseren einen Zweikörperapparat mit nasser oder trockener Kondensation benutzt. Die eingeengte Molke wird in die Krystallisiergefäfse übergeführt; die Trennung der Krystalle vom Sirup geschieht durch die Zentrifuge. Der hierbei restierende Rohzucker enthält neben 88% Milchzucker 12% W. und Bestandteile der Molke (Salze, Albuminate, Peptone etc.). Der von der Zentrifuge abgelaufene Sirup besitzt nun noch etwa $^1/_3$ des ursprünglichen Gehaltes der Molke an Milchzucker. Um diesen Rest zu gewinnen, scheidet man durch Einleiten von Dampf zunächst die Albumine aus, die sich als Kuchen absetzen und zu Futtermitteln u. dgl. verarbeitet werden können. Hierauf wird die Fl. eingedampft, zum Auskrystallisieren in Pfannen gebracht u. die Krystallmasse zentrifugiert. Auf diese Weise stellt sich die Rohzuckerausbeute auf 4,35% der Molke (3,9—4,8%) heraus. Die zuletzt von der Zentrifuge ablaufende Fl. kann zur Milchsäurefabrikation, auch als Schweinefutter oder Düngzwecken verwendet werden. Der Preis für den Rohzucker ist etwa 55 Pf für das Prozent und 100 kg, so dafs also 100 kg Rohzucker mit z. B. 93% Milchzuckergehalt 51,15 M kosten.

Das Raffinieren des Rohzuckers geschieht in „Raffinierkesseln", grofsen, mit Doppelboden zwecks Dampfheizung versehenen Kupferkesseln; der Rohzucker wird in h. W. von 50° C. gelöst, die Lsg. soll 13—15° Bé. (24—27%) betragen. Gleichzeitig wird etwas Knochenkohle und 2‰ Essigs. zugegeben, darauf erwärmt, nahe am K. noch eine entsprechende Menge Bittersalz zugesetzt u. nun während mehrerer Minuten im Sieden erhalten, wobei die Temperptur auf 105° C. steigt. Die vom Nd. in einer Filterpresse getrennte Lsg. wird im Vakuumapparat auf 35° Bé. (65% Zucker) eingekocht; der Schlamm, der reich an N und Phosphaten ist, bildet ein wertvolles Dungmittel. Hierauf erfolgt Krystallisation der Lsg. u. Zentrifugieren der Krystalle. Aus der zentrifugierten Fl. gewinnt man ein zweites und eventuell noch ein drittes Prod. — Zur Herstellung von *Milchzuckerpulver*, das heute fast ausschliefslich begehrt ist, wird die bei der ersten Raffinierung gewonnene Ware in h. W. zu einer ca. 15° Bé. wiegenden Fl. gelöst, zum Sieden erhitzt und dabei etwas Aluminiumsulfat zugesetzt. Alsdann wird wieder über der Filterpresse filtriert, die wasserhelle Fl. auf etwa 32° Bé. eingekocht, in kupfernen Krystallisierkesseln abgekühlt, zentrifugiert, der Zucker getrocknet, gemahlen u. zum Versand gebracht. Das Trocknen geschieht in rotierenden, schiefgelegten Blechtrommeln, durch welche mittels eines Ventilators fortdauernd in einem KÖRTING'schen Heizapparat erwärmte Luft gepreſst wird. Das Vermahlen geschieht durch einen Kollergang mit Sichttrommel. — Die Gewinnung des Milchzuckers in Traubenform geschieht durch Konzentration des Zuckersaftes nicht unter 21° Bé. und Krystallisieren in Kupferkasten, in die von oben nach unten zahlreiche Holzstäbchen eintauchen. — Die Aufbewahrung des Milchzuckers soll in den ersten Tagen in offenen Fässern oder Kisten geschehen.

Zum Schluſs wird die Rentabilitätsfrage erörtert. Eine Anlage für 6000 l Maximaltagesleistung dürfte sich, vorausgesetzt, dafs Dampfkessel und -maschinen vorhanden sind, auf 30 000 M stellen, die Betriebskosten pro Jahr auf 17 000 M, der Gewinn ca. 26 000 M bei Gewinnung von 2,5% Milchzucker der Molke. (Milch-Ztg. **24**. 481—83. 497—99. Kiel.) PROSKAUER.

C. H. Bothamley, *Über die sensibilisierende Einwirkung von Farbstoffen auf Bromgelatineplatten.* VOGEL hat gezeigt, dafs alle Farbstoffe, welche photographische Platten für den schwächer brechenden Teil des Spektrums empfindlich machen, vom

Licht gebleicht werden, und er hat daraus geschlossen, daſs die Ordnung der sensibilisierenden Wirkung zusammenfällt mit der Reihenfolge, in welcher die Stoffe durch das Licht verändert werden. ABNEY glaubt, daſs die Oxydationsprodd., die aus den Farbstoffen durch das Licht entstehen, zusammen mit dem Entwickler das Bromsilber reduzieren. Der Vf. zeigt, daſs die schwächer brechbaren Strahlen ein Bild hervorrufen, sowohl wenn die Farbstoffe (Cyanin, Eosine, Rhodamine, Chinolinrot) der Emulsion zugesetzt wurden, als auch wenn sie in Form eines Bades auf die Platte gebracht wurden. Es kann deshalb der sensibilisierende Einfluſs des Farbstoffs nicht auf eine intermediäre Oxydation desselben zurückgeführt werden. Bromkalium, Kaliumdichromat, Sublimat und verdünntes Wasserstoffsuperoxyd beeinflussen das auf sensibilisierten Platten durch schwach brechbares Licht erzeugte latente Bild in gleicher Weise, wie das latente Bild des stärker brechbaren Lichtes. Durch lange Einw. schwach brechbaren Lichtes auf sensibilisierte Platten erhält man ein sichtbares Bild auch ohne Entwickelung: Der Vf. glaubt, daſs der Farbstoff die Lichtenergie der minderbrechbaren Strahlen absorbiert und sie in irgend einer Form auf das Bromsilber überträgt. (British Assoc. [Section B]. Ipswich Meeting; Chem. News **72**. 187. 18/10.) BODLÄNDER.

R. Ed. Liesegang, *Entwicklungsversuche.* Vf. hat verschiedene Substanzen auf ihre Fähigkeit geprüft, als photographische Entwickler zu dienen. Hierbei war der Gedanke leitend, die Eigenschaft des Pyrogallols, welches beim Entwickeln durch Ablagern von Oxydationsprodd. auf dem reduzierten Silber des Negativs ein Farbstoffbild erzeugt, bei anderen Substanzen womöglich in erhöhtem Maſse wiederzufinden; man könnte dann vielleicht ebenso kräftige Negative mit einer Platte erzielen, welche einen geringeren Gehalt an Silbersalz hat, oder welche kürzere Zeit belichtet wurde, als gewöhnlich. — Hämatoxylin ist ohne Bedeutung für die Praxis, da das erwartete Farbstoffbild, wahrscheinlich infolge Wasserlöslichkeit des Farbstoffes, nicht entsteht; andere Vorzüge hat das Hämatoxylin nicht. Zinnchlorür färbt die ganze Platte, die belichteten und die unbelichteten Stellen, gleichmäſsig schwarz; bei Zusatz von Eisenoxalat-Kali entwickelt sich ein schwaches Bild. Hydroschwefligsaures Natron giebt ein braunrotes, kräftiges Bild; die Belichtung muſs aber sehr lange ausgedehnt werden. Dasselbe gilt von Vanadinverbb., die durch Zink und Schwefels. zur Dioxydstufe reduziert worden sind. Die belichteten Stellen werden intensiv schwarz. Molybdänverbb. geben mit Zinkstaub reduziert ein intensiv rotes Bild, wenn die Platte stark überbelichtet wurde. Bei der Behandlung mit Fixiernatron bleibt eine kaum sichtbare gelbe Färbung; durch Zusatz von Oxalsäure kann die entwickelnde Kraft beträchtlich erhöht werden. Eine mit saurer Lsg. von Indigweiſs unter Zusatz von Oxalsäure imprägnierte Platte entwickelt sich intensiv schwarz. Chromalaun mit Zinkstaub in wss. Lsg. reduziert, entwickelt kräftig schwarz. — Für diese Verss. wurden Chlorbromplatten verwendet. (Phot. Arch. **36**. 282—86. September.) MEYER.

E. Ackermann, *Chinin als Entwickler.* Durch ca. 10-stünd. Erhitzen von 2 g Chininsulfat, 8 g Zinkstaub und 40 ccm W. auf 100° (Rohr) erhielt Vf. eine stark reduzierende Fl., welche als Entwickler gebraucht werden konnte. Dieselben Verss. sollen mit anderen Alkaloiden der Chiningruppe angestellt werden. Vf. hofft, daraus einige Schlüsse auf die Konstitution derselben ziehen zu können. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 915—17. 5/10.) HESSE.

R. Ed. Liesegang, *Unterschwefligsaures Natron im alkalischen Entwickler.* Wenn eine Platte wegen Unterbelichtung im Hydrochinon- oder Pyrogallolentwickler nicht rasch genug herauskommt, so kann man die Entw. dadurch beschleunigen und verstärken, daſs man ein paar Tropfen Fixiernatron in den Entwickler bringt. Wie Vf. konstatiert, bleibt die Wirkung aus, wenn das Fixiernatron gleich von vornherein

Entwickler zugesetzt wird. Wendet man zuviel von diesem Hilfsmittel an, so teht leicht ein roter Silberschleier über der ganzen Platte. Derselbe entsteht rch, dafs von dem unterschwefligsauren Natron etwas Bromsilber an der Oberе der Schicht gel. wird. Dasselbe wird dann auch ohne vorhergegangene Beung von dem alk. Entwickler reduziert. Solche Platten bieten Schwierigkeiten i Fixieren. Taucht man aber die fertige Platte kurze Zeit in Bromkupferlsg., bis oberste Schicht in weifses Bromsilber verwandelt ist, u. darauf in unterschwefligres Natron, so klärt sich die Platte u. fixiert auch vollständig. (Phot. Arch. 36. —93. 1/10.) MEYER.

R. E. Liesegang nach Privatmitteilungen von **O. Wiener.** *Beiträge zur Theder Heliochromie.* Die Frage ob bei den Heliographien Körperfarben oder einfarben vorliegen, suchte WIENER durch Auflegen eines Prismas auf die Bilder ergründen (W. **1895**. 225). Scheinfarben verändern sich, unter einem aufliegenPrisma betrachtet, während Körperfarben sich gleich bleiben. Bei den LIPPMN'schen Platten trat eine Verschiebung der Farben sehr deutlich ein; bei den h SEEBECK u. POITEOIN auf Papier erzeugten war dies nicht der Fall, bei den tten von BECQUEREL (Silberplatten durch Elektrolyse mit einer dünnen Schicht Cl überzogen) war ebenfalls eine Verschiebung nachweisbar. WIENER hat hieraus olgert, dafs in den BECQUEREL'schen Platten Scheinfarben, erzeugt durch stehende htwellen im Inneren der AgCl-Schicht, vorhanden sind, LIESEGANG bemerkte rzu, dafs in der BECQUEREL'schen Platte wohl die Bedingungen zur Entstehung hender Lichtwellen in der AgCl-Schicht durch Reflexion an der dahinterliegen Ag-Fläche gegeben seien, dafs jedoch deshalb noch nicht das chemische Abbilden stehenden Welle in der Schicht erfolgen müsse. Mit Rücksicht auf das äufserst inge Eindringen der Schwärzung in ein kompaktes AgCl-Teilchen, selbst bei Mobe langer Belichtung, war LIESEGANG der Ansicht, dafs es sich hier hauptsächlich Körperfarben handele, und dafs die beobachtete Verschiebung unter dem Prisma rvorgerufen sei durch eine Interferenzerscheinung an dem vom Licht veränderten nnen Häutchen auf der Oberfläche der AgCl-Schicht. WIENER hält dem entgen, dafs das von der Silberplatte gelöste AgCl-Häutchen vollständig durchsichtig, n grauvioletter Farbe ist u. noch viel weifses Licht durchläfst. In Widerspruch t LIESEGANG's Annahme, dafs die Interferenzerscheinungen der BECQUEREL'schen atte durch ein Häutchen an der Oberfläche zustande komme, stehe die Thatsache, fs für die Ausbildung der Farben die Dicke der AgCl-Schicht wesentlich ist (bei ier Dicke von etwa 3 Wellenlängen des Na-Lichtes treten die Farben am deutlichsten f). Für die Bildung von Körperfarben auf der Oberfläche sei dieser Faktor gleichgültig, ihrend bei zu dicker Schicht die Absorption des Lichtes zu stark wird, als dafs ne für die chemische Fixierung der stehenden Welle nötige Energie bei Interferenz s reflektierten mit dem einfallenden Licht auftreten kann; bei zu geringer Dicke nn sich nicht die zu deutlicher Ausbildung der Farben erforderliche Anzahl Elementarspiegel ausbilden. Die Interferenzfarben bilden sich ferner hauptsächlich auf er dem Spiegel zunächst liegenden Schicht des AgCl aus in Übereinstimmung mit er theoretischen Folgerung, dafs die Intensitäten der interferierenden Strahlen in er Nähe der reflektierenden Fläche sich am meisten gleichkommen, hier also die ehenden Wellen am deutlichsten auftreten. Das abgehobene Häutchen zeigt von orn betrachtet fast gar keine Farben, wohl aber von der Rückseite aus. WIENER immt an, dafs die chemische Fixierung der Wellen durch eine Verschiebung des Cl on den den Wellenbäuchen naheliegenden Stellen der AgCl-Schicht nach den Knotenunkten zustande kommt. (Phot. Arch. **1895**. 315—20.) SCHMITZ-DUMONT.

Patente.

J. J. Hood, London, *Verbesserungen in der Extraktion von Metallen.* Man mischt der zur Extraktion von Erdmetallen dienenden alk. Cyanidlsg. ein Quecksilber- oder Bleisalz bei. Es wird hierdurch die Auflösung des Goldes, welches das Quecksilber oder das Blei verdrängt, beschleunigt. Zur Ausfällung der Metalle bedient man sich eines Zinkkupferpaares. (EP. 14 155. 23/7; J. Soc. Chem. Ind. **14**. 808. 30/9.) BODL.

J. B. Fearnley u. J. S. Fearnley, Bradford. *Darstellung wasserdichter Gewebe.* Der F. der Stoffe, mit welchem die Gewebe imprägniert werden sollen, wie Paraffin, Wachs, Borax, Leim, wird durch Beimengung einer geringen Menge eines Lösungsmittels so weit erniedrigt, daſs die Substanzen im geschmolzenen Zustande auf die Gewebe aufgetragen werden können. Es werden die hierfür nötigen Apparate beschrieben. (EP. 22 785. 24/11. 94.; J. Soc. Chem. Ind. **14**. 801—2. 30/9.) BODL.

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Darstellung der α_1-Naphtylamin-β_3-α_4-disulfosäure.* Wird die durch Sulfieren, Nitrieren und Reduzieren aus der α_1-α_3-Naphtalindisulfos. darstellbare, α_1-Naphtylamin-α_3-β_3-α_4-trisulfos. mit mäſsig konzentrierter Schwefels. (50—60° Bé.) am Rückfluſskühler gekocht, so wird ohne Änderung der NH_2-Gruppe lediglich die Sulfogruppe abgespalten, u. es entsteht die α_1-Naphtylamin-β_3-α_4-disulfos. des Patentes Nr. 75 084. (Patentbl. **16**. 741. DRP. 83 146. 7/1. 94.)

Chemische Fabrik Grünau Landshoff & Meyer, Grünau b. Berlin, *Abscheidung organischer Basen.* Bei der Herstellung organischer Basen durch Reduktion der Nitroverbindungen mittels Eisen lassen sich erstere nur in ungenügender Weise von den entstehenden Eisenverbindungen trennen. Da nun letztere, dem natürlichen Magneteisenstein ähnlich, magnetische Eigenschaften besitzen, so werden sie durch starke Elektromagnete von den organischen Basen, nötigenfalls in wiederholter Operation, getrennt. Dies geschieht, indem man das betreffende Gemisch in ein Gefäſs bringt, an dessen Boden die Elektromagnete angebracht sind. Schlieſst man den Stromkreis, so setzen sich die Eisenverbindungen rasch zu Boden. Das Anilin wird abgezogen, u. die Eisenrückstände werden von dem anhaftenden Anilin durch Waschen mit Wasser befreit. (Patentbl. **16**. 778. DRP. 83 560. 29/1. 95.)

E. Dresel u. **J. Lennhoff**, Berlin, *Darstellung von Borax.* Das Verf. beruht auf der Umsetzung von Natriumchlorid oder -sulfat mit Ammoniumbiborat zu Natriumbiborat, d. i. Borax, u. Chlorammonium, bezw. Ammoniumsulfat. Das Ammoniumbiborat wird entweder vorher oder in der zu zersetzenden Lösung selbst aus Ammoniak u. Borsäure hergestellt. (Patentbl. **16**. 741. DRP. 83 084. 13/6. 94.)

F. Heusler, Bonn, *Reinigung u. Entschwefelung von Mineralölen.* Die Mineralöle (Erdöle, Braunkohlenteeröle und Schieferteeröle) werden mit Aluminiumchlorid erwärmt, wobei neben schwefelfreien Leuchtölen, paraffinfreie Schmieröle gewonnen werden. Die Einwirkung des Aluminiumchlorids auf die Mineralöle findet in der Weise statt, daſs zuerst die ungesättigten Substanzen und die geschwefelten Körper in Reaktion treten. Das Charakteristische des Verfahrens beruht nun darin, daſs nur so viel Aluminiumchlorid hinzugefügt wird, als zur Vollendung des Entschwefelungsprozesses eben hinreichend ist; die Menge desselben variiert von etwa 0,5 bis 5 %. (Patentbl. **16**. 764. DRP. 83 494. 16/12. 94.)

J. O. Klimsch, Wien, *Darstellung harter Harzseifen.* Die Harze und die erforderlichen kohlensauren Alkalien werden entweder einzeln oder auch gemeinschaftlich pulverisiert und aufs innigste gemischt, dann nur durch eine Befeuchtung mit einem passenden Bindemittel (Wasserglas, Stärke, Leim), sowie nachheriges Mahlen in eine gleichmäſsig benetzte Mischung vereinigt, welche harte Harzseife bildet und durch Pressen, Formen, Schneiden u. ev. Stanzen fertiggestellt wird. (Patentbl. **16**. 763. DRP. 83 481. 7/8. 94.)

A. Oesinger & Co., Strafsburg i. E., *Darstellung von Zeugdruckfarben aus basischen Teerfarbstoffen.* Nach dem vorliegenden Verf., welches sich an die Verff. der Patente Nr. 34 515 und 37 064 anschliefst, werden zum Lösen von im W. unl. Anilinfarbstoffen, z. B. Indulinen, die Glyceride der Weins. oder Lävulins. oder die gemischten Säureglyceride: Weinsäureessigsäureglycerid oder Lävulinsäureessigsäureglycerid beim Zeugdruck angewandt. Diese Lösungsmittel sind billiger als die früher patentierten und lösen auch die grünstichigen Induline gut. Das Weinsäureglycerid oder „Tartrin" wird durch 24-stündiges Erhitzen von 300 Tln. Weins. und 400 Tln. Glycerin auf 160° als äufserst dickflüssiges Öl erhalten, welches in der Wärme leicht flüssig wird und dann bis 50% Indulinbase oder ihr Hydrochlorat löst. Zum Verdünnen der Lsg. verwendet man Eg. (Patentbl. **16**. 758. DRP. 83 060. 11/9. 94.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung substantiver Disazofarbstoffe mittels β_1-β_4-Naphtylendiamindisulfosäure.* Ein wertvoller gemischter Farbstoff wird erhalten, wenn das aus p-Diamin u. β_1-β_4-Naphtylendiamindisulfos. erhaltene Zwischenprod. mit 1 Mol. α_1-α_2-Amidonaphtol-α_3-monosulfos. kombiniert wird. Der so erhaltene Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle violett; wird die mittels dieses Farbstoffes gefärbte Ware in schwach saurem Bade mit Nitrit behandelt und darauf hin in einer Lsg. von m-Tolylendiamin entwickelt, so entsteht ein schönes, sehr volles und echtes Braun. Die Herstellung des Farbstoffes geschieht nach dem Verf. des Hauptpatentes. (Patentbl. **16**. 743. DRP. 82 724. 7/11. 94; II. Zus.-Pat. zu 79 780. 11/2. 94. vgl. C. **95**. I. 1160 u. I. Zus.-Pat. zu 80 070 vgl. C. **95**. I. 1196.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung von Disazofarbstoffen aus α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-β_1-disulfosäure.* Durch Kombination der Tetrazoverbindungen der p-Diamine mit der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_1$-disulfos. erhält man Baumwollfarbstoffe, welche sich vor ähnlichen Produkten des Handels und speziell vor den entsprechenden Kombinationsprodukten aus der isomeren α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-β_3-disulfos. H durch gröfsere Reinheit der Nüance auszeichnen; sie besitzen überdies eine ziemliche Beständigkeit gegen Luft, Licht, Säure und Alkalien. Die Kuppelung erfolgt in alkalischer Lsg. in der üblichen Weise. (Patentbl. **16**. 744. DRP. 82 966. 25/2. 93.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung eines roten Azofarbstoffes aus p-Amido-m-tolylbenzthiazol.* In dem Verf. des Patentes Nr. 63 951. bezw. seinen Zusätzen lassen sich die dort angewendeten Thiobasen durch p-Amido-m-tolylbenzthiazol ersetzen. Man erhält diese Verbindung durch Erhitzen von m-Xylidin, Anilin und Schwefel. Der nach dem Verf. des Hauptpatentes dargestellte neue Azofarbstoff färbt ungebeizte Baumwolle rot, er besitzt gegenüber Alkalien, SS., Licht u. Luft die gleiche Beständigkeit wie die Farbstoffe des Hauptpatentes u. der Zusatzpatente. Er unterscheidet sich von den Farbstoffen des Hauptpatentes durch eine etwas gelbere und daher für viele Zwecke besonders gewünschte Nüance. (Patentbl. **16**. 745. DRP. 83 089. 2/2. 95. — Zus.-Pat. 63 951. 20/10. 88. vgl. C. **92**. II. 1086 u. III. Zus.-Pat. 79 214. vgl. C. **95**. I. 983.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung eines Farbstoffs der Indulinreihe.* p-Phenylendiamin wird mit salzsaurem Amidobenzolazo-α-naphtylamin innig gemengt u. im Ölbade unter Umrühren auf 170° erhitzt. Man unterbricht die Operation, sobald die Schmelze eine zähe Konsistenz annimmt, die Ammoniakentwickelung nahezu aufhört, und eine Probe der Schmelze, in angesäuertem W. gelöst und auf Papier gegossen, eine reinblaue Farbe zeigt. Der Farbstoff ist in schwach angesäuertem W. und in A. mit tiefblauer Farbe l.; er färbt tanningebeizte Baumwolle blauviolett, eignet sich aber in hervorragender Weise zur Verwendung im Druck, indem er beim Aufdrucken mit Stärke-Tanninverdickung äufserst kräftige, dunkelblaue bis schwarzblaue Töne liefert, welche der Einw. von S., Alkalien, Luft und Licht sehr gut widerstehen. (Patentbl. **16**. 763. DRP. 83 101. 24/10. 94.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung eines Trisazofarbstoffes aus Homologen des Diamidoazobenzols.* An Stelle der in der Patentschrift Nr. 72 392 (II. Zusatz zum Patent Nr. 40 740) genannten Sulfosäuren kann man in dem Verf. des Hauptpatentes auch die α_1-α_4-Amidonaphtoldisulfos. H ver-

wenden und auf diese Weise einen wertvollen blauen Trisazofarbstoff gewinnen. Behandelt man Färbungen, welche mit dem Farbstoff p-Amidobenzol-azo-p-xylidin-H-säure erzeugt sind, mit Kupfersalzen, so bleibt die Nüance so gut wie unverändert, u. die Färbung wird lichtecht. (Patentbl. **16**. 763. DRP. 83 216. 10/4. 94.; III. Zus.-Pat. zu 40 740. 2/12. 86.; vgl. C. **87**. 1422 u. II. Zus.-Pat. zu 72 392; vgl. C. **94**. I. 455.

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung substantiver Baumwollfarbstoffe mittels Nitro-m-toluylendiamin.* Ebenso wie das Nitro-m-phenylendiamin reagiert auch das Nitro-m-toluylendiamin vom F. 154° mit Di- und Tetrazoverbb. Es entstehen dabei Farbstoffe, welche die gleich guten Eigenschaften, wie die mittels Nitro-m-phenylendiamin erhaltenen, besitzen; von den letzteren unterscheiden sie sich nur durch die etwas rötere Nüance. Von den Kombinationen mit p-Diaminen ist diejenige mit der Benzidindisulfos. am wertvollsten. Die Darst. dieses Farbstoffes erfolgt in genau der gleichen Weise, wie im Beispiel des Hauptpatentes angegeben, unter Verwendung von 34 kg Nitro-m-toluylendiamin an Stelle von 32 kg Nitro-m-phenylendiamin. (Patentbl. **16**. 780. DRP. 83534. 27/ 94. — Zus.-Pat. zu 80 973. 8/10. 93.; vgl. C. **95**. II. 207.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung von Disazofarbstoffen aus α_1-α_2-Amidonaphtol-β_2-β_4-disulfosäure.* Die aus der Naphtalin-β_2-β_4-disulfos. nach den Angaben der Patentschrift Nr. 75 432 erhältliche α_1-α_2-Amidonaphtol-β_2-β_4-disulfos. liefert, mit Tetrazokörpern kombiniert, wertvolle blaue Farbstoffe. Sie läßt sich zur Darst. symmetrischer und gemischter Disazofarbstoffe verwenden. In ihren allgemeinen Charakter stehen diese den Farbstoffen nahe, die aus α_1-α_2-Amidonaphtol-β_2-β_3-disulfos. H erhalten werden, sie sind ll., fixieren sich aber trotzdem sehr gut auf ungebeizter Baumwolle. Bemerkenswert ist ihre Säurebeständigkeit. (Patentbl. **16**. 744. DRP. 83 011. 22/11. 92.)

L. Durand, Huguenin & Co., Hüningen i. E., *Darstellung von substantiven Disazofarbstoffen aus den Kondensationsprodukten von Formaldehyd mit Dianisidin bezw. Anilin und Dianisidin.* Sowohl die symmetrischen Kondensationsprodd. aus Formaldehyd u. Benzidin etc., als auch die unsymmetrisch konstituierten Basen des Patentes Nr. 72 431 lassen sich zur Darst. sog. gemischter Disazofarbstoffe verwenden. Bei Anwendung der unsymmetrischen Basen ist jedoch die Reihenfolge der Kombinationen nicht gleichgültig; es entstehen jeweils zwei isomere Farbstoffe, die in ihren Nüancen beträchtlich voneinander abweichen. Aus der grofsen Zahl der auf diese Weise erhaltenen gemischten Azofarbstoffe werden als Beispiele folgende technisch wichtige Farbstoffe angeführt:

I. Farbstoff aus Formaldehyddianisidin α_1-α_2-Naphtylaminsulfos. u. α_1-α_4-Naphtolsulfos., färbt violett.

II. Farbstoff aus Formaldehyd $\left\{\begin{matrix}\text{Dianisidin}\\ \text{Anilin}\end{matrix}\right.$, α_1-α_2-Naphtylaminsulfos. als erste Komponente, und α_1-α_2-Naphtolsulfos. als zweite Komponente, färbt blauviolett.

III. Farbstoff aus Formaldehyd $\left\{\begin{matrix}\text{Dianisidin}\\ \text{Anilin}\end{matrix}\right.$, α_1-α_2-Naphtolsulfos. als erste Komponente, und α_1-α_2-Naphtylaminsulfos. als zweite Komponente, färbt rotviolett. (Patentbl. **16**. 744. DRP. 82 820. 23/3. 94. — III. Zus.-Pat. zu 73 123. 29/1. 93.; vgl. C. **94**. I. 942 und I. Zus.-Pat. zu 80 626; vgl. C. **95**. II. 208.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung primärer Disazofarbstoffe aus β_1-β_2-Dioxynaphtalin-β_3-sulfosäure.* Ebenso wie die α_1-α_2-Dioxynaphtalinsulfoss. besitzt auch die β_1-β_2-Dioxynaphtalin-β_3-sulfos. die Fähigkeit, sich mit 2 Mol. derselben Diazoverb. oder mit je 1 Mol. zweier verschiedener Diazoverbb. zu vereinigen, wobei Farbstoffe entstehen, welche den analog zusammengesetzten Farbstoffen der Patente Nr. 59 161 und 73 170 insofern überlegen sind, als sie auf gewöhnlicher u. chromierter Wolle die gleichen, u. zwar vorwiegend braune Nüancen liefern und hinsichtlich ihrer Walkechtheit allen Anforderungen genügen. (Patentbl. **16**. 743. DRP. 82 774. 2/7. 93.)

Schluſs der Redaktion: den 3. Dez. 1895.

Chemisches Central-Blatt.

1895 Band II. Nr. 26. 25. Dezember.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Johnstone Stoney, *Die Interpretation des Linienspektrums.* Der Vf. teilt Spekulationen über die Ursachen mit, auf welche die Linienspektren der Gase, namentlich des Sauerstoffs, die Entfernung der einzelnen Linien u. ihre Anordnung in Serien zurückzuführen sind. (British Assoc. Ipswich Meeting. [Sections A u. B.]; Chem. News **72**. 225—26. 8/11.) BODLÄNDER.

A. De Forest Palmer jun., *Über die Wellenlänge der D_3-Heliumlinie.* Der Vf. hat im Jahre 1893 die Lage der Linie D_3 des Sonnenspektrums auf das genaueste bestimmt. Die Wellenlänge der Linie ist 5875,939 $\pm$ 0,006. Darüber, ob er die Linie doppelt oder einfach gesehen hat, teilt der Vf. nichts mit. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] **50**. 357—58. November. BROWN-Univ.) BODLÄNDER.

Heinrich Trey, *Experimentalbeitrag zur Birotation der Glucose.* Da das Auftreten der Birotation der Glucose häufig auf die Bildung oder den Zerfall von Hydraten in der Lsg. zurückgeführt wird, so war es von Interesse, das Verhalten der Glucose in alkoh. Lsg. festzustellen. Die Glucose zeigt, in Methylalkohol gelöst, anfangs $[\alpha]_D$ = 110,52° und als Endwert 62,01°. Verdünnt man den Methylalkohol mit steigenden Mengen W., so nimmt die Geschwindigkeit des Eintritts der definitiven Drehung mit dem Wassergehalt zu, und der Endwert sinkt mit dem Wassergehalt bis auf den für wss. Lsgg. ermittelten von 50°. Ähnliches gilt auch für Äthylalkohol. In beiden Fällen treten analoge Erscheinungen ein, wenn das Hydrat gelöst wird, nur ist dann der Anfangs- und der Endwert der Drehung gröfser. Indifferente inaktive Substanzen, wie Diphenylamin, Naphtalin, Phenol, Succinimid, Harnstoff, verlangsamen den Rückgang der Rotation in Methylalkohol. Sowohl die Drehung des Anhydrids, als die des Hydrats der Glucose in wss. Lsg. wird durch Zusatz von SS. schneller auf den Endwert gebracht, die WILHELMY'sche Konstante steigt bei Ggw. von $^1/_{10}$N.-HCl auf das Vierfache. Es wurde dies durch Arbeiten bei 3° ermittelt, da bei gewöhnlicher Temperatur der Rückgang der Konstanten zu schnell erfolgt. Der Einfluſs von HCl, H_2SO_4 und Oxals. auf die Beschleunigung des Rückganges der Birotation entspricht den auf anderen Wegen festgestellten Affinitätskoeffizienten der SS. In methylalkoh. Lsg. zers. Chlorwasserstoff selbst bei einer Verd. von $^1/_{50}$N. die Glucose in kurzer Zeit vollständig, so daſs die Drehung Null wird. D. von Lsgg. des Glucosehydrats in W. (4,95 g in 25 ccm) ist 1,0689 und ändert sich nicht beim Stehen. D. der äquimolekularen Lösung des Anhydrids (4,5 g in 25 ccm) ist 1,0657 u. behält diesen Wert gleichfalls beim Stehen, während die Drehungen beider Lsgg. in gleicher Zeit denselben Endwert erreichen. Der Vf. glaubt deshalb nicht, daſs Bildung oder Zerfall von Hydraten die Birotation hervorrufe (vgl. dagegen LEVY, S. 338). (Z. Physik. Chem. **18**. 193—218. 1/11. Riga. Lab. von WALDEN.) BODL.

A. Fock, *Zur Bestimmung der Gröfse des Krystallmoleküls.* Der Vf. prüft das von MUTHMANN und KUNTZE (S. 657) mitgeteilte Beobachtungsmaterial daraufhin, welche Verteilung der Salze zwischen der Lsg. und den Mischkrystallen stattfindet.

Unter der Annahme, daſs die Dissociation der gelösten Salze in den verschiedenen Lagg. nicht wesentlich geändert werde, wird untersucht, ob $\frac{c}{x}$ oder $\frac{c}{\sqrt{x}}$ konstant ist, wo c die Anzahl der Moleküle eines Salzes in einem Liter der Lsg. und x die Molekülprozente desselben Salzes in den Mischkrystallen bedeutet. Bei dem Salzpaar KH_2PO_4 und KH_2AsO_4 zeigt sich angenäherte Konstanz des Ausdruckes $\frac{c}{x}$ für beide Salze, woraus der Vf. folgert, daſs diese Salze in den Mischkrystallen dasselbe Molekulargewicht besitzen, wie in der Lsg. Bei dem Paar $KMnO_4$ und $KClO_4$ ist der Ausdruck $\frac{c}{\sqrt{x}}$ nahezu konstant, woraus sich ergiebt, daſs die beiden Salze in Form von Doppelmolekülen in den Krystallen vorhanden sind. Der von Muthmann und Kuntze aus den Beobachtungen an dem Salzpaar $KMnO_4$ und $RbMnO_4$ gezogene Schluſs, daſs diese Salze sich nicht in allen Verhältnissen mischen, ist falsch, wie daraus hervorgeht, daſs der Gehalt der Lagg. an dem Kaliumsalze kontinuierlich zunimmt, wenn die Menge des Kaliumpermanganats in den Mischkrystallen zunimmt, während, wenn eine Lücke in der Mischungsreihe vorhanden wäre, die Zus. der Lsg. in einem gewissen Intervall sich nicht ändern dürfte. Übrigens sind die Zahlen dieser Versuchsreihe offenbar unzuverlässig und gestatten keine sicheren Schluſsfolgerungen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2734—42. 11/11.) Bodländer.

J. Traube, *Über das Molekularvolum.* Aus den Dichten der Lagg. organischer Stoffe in Wasser berechnet der Verfasser Atomkonstanten der Elemente, die von den früher (**95**. I. 867) aus anderen Beobachtungen berechneten zum Teil sehr erheblich abweichen, z. B. Carbonylsauerstoff, früher 4, jetzt 5,5, Hydroxylsauerstoff früher 1, jetzt 2,3 oder, für den Hydroxylsauerstoff des Carboxyls, 0,4. Aus diesen Zahlen läſst sich das molekulare Lösungsvolum in wss. Lsg. berechnen, doch ist für jedes Grammmolekulargewicht eines beliebigen Stoffes das berechnete Volum um 12,4 ccm zu vermehren, damit es mit dem beobachteten Molekularvolum übereinstimmt. Für die nicht in Lsg. befindlichen Stoffe ist das berechnete Molekularvolum um 25,9 ccm zu vergröſsern. Die Atomkonstanten von Chlor, Brom, Jod und Cyan sind einander gleich, die des dreiwertigen, des fünfwertigen und des Nitrostickstoffs sind voneinander wesentlich verschieden. Für jeden Benzolring sind von dem berechneten Molekularvolum 8,1 ccm (früher 12,8) abzuziehen. Auch andere konstitutive Einflüsse machen sich sekundär geltend. Bei der elektrolytischen Dissociation tritt eine Verkleinerung des Lösungsvolums um 13,5 $[1 + (k-1)\gamma]$ ccm ein, wenn k die Anzahl der Ionen, γ den Dissociationsgrad bedeutet. Auch die Association beeinfluſst das Molekularvolum und das molekulare Lösungsvolum. Der Vf. glaubt, daſs sich die Bestimmung der Molekularvolume zur Entscheidung einer Reihe von Konstitutionsfragen eignet. Für eine groſse Anzahl organischer Verbb. werden die beobachteten und berechneten Werte der Molekularvolume der gelösten Stoffe (molekulares Lösungsvolum) zusammengestellt. Die Übereinstimmung der beiden Zahlenreihen ist eine sehr gute. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2722—28. 11/11. Berlin. Techn. Hochschule.) Bodländer.

J. Traube, *Molekularvolumetrische Methode der Molekulargewichtsbestimmung. I. (Zehnte Abhandlung.)* Bei der Bestimmung des Molekulargewichts aus dem Molekularvolum homogener Verbb. ist die Association in Betracht zu ziehen. In wss. Lsg. spielt die Association des gelösten Stoffes keine Rolle, und deshalb läſst sich aus dem molekularen Lösungsvolum das Molekulargewicht einfach bestimmen. Wäre das angenommene Molekulargewicht doppelt oder halb so groſs, als das richtige, so würden die beobachteten Lösungsvolume von den berechneten um 12,4 Einheiten ab-

weichen, während in Wirklichkeit die Abweichungen bei Stoffen bekannten Molekulargewichts selten zwei bis drei Einheiten betragen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2728—30. 11/11. Berlin. Techn. Hochschule.) BODLÄNDER.

J. M. van Bemmelen, *Der Teilungskoeffizient bei Absorptionen aus Lösungen durch feste Stoffe.* G. C. SCHMIDT spricht (**94**. II. 830) die Ansicht aus, daſs bei der Absorption gelöster Stoffe durch feste Körper nur dann von einer „festen Lsg." gesprochen werden könne, wenn die Verteilung des Stoffes dem Gesetz von HENRI folge. Dies sei bei der von dem Vf. untersuchten Absorption gelöster Stoffe durch Kiesels. der Fall. Der Vf. weist demgegenüber darauf hin, daſs aus seinen Verss. nur für verd. Lsgg. u. für schwach absorbierende Stoffe das HENRI'sche Gesetz gilt, daſs aber bei konzentrierteren Lsgg. der Teilungskoeffizient zwischen festen u. flüssigen Lösungsmitteln keine Konstante sei, sondern mit der Konzentration, dem Zustand des Kolloids und der Temperatur variiere. Auch für Wasser besteht kein konstanter Teilungskoeffizient zwischen dem von dem Kolloid absorbierten u. dem dampfförmigen W. (Z. Physik. Chem. **18**. 331—34. 1/11. Leiden.) BODLÄNDER.

J. H. van't Hoff, *Über das Verdünnungsgesetz bei Salzen.* RUDOLPHI hat (S. 346) gefunden, daſs die Beziehungen zwischen molekularer Leitfähigkeit u. Konzentration bei zahlreichen Salzen sich durch die Formel ausdrücken lassen:

$$k = \frac{\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^2}{\left(1-\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)\sqrt{v}}.$$

Eine noch etwas bessere Konstanz, als der RUDOLPHI'sche Ausdruck, besitzt der Ausdruck:

$$k = \frac{\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^{3/2}}{\left(1-\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)\sqrt{v}}.$$

$\frac{\lambda_v}{v\lambda_\infty}$ ist die Konzentration der Ionen C_j, $\frac{1-\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}}{v}$ die Konzentration des unzersetzten Salzes C_s. Der neue Ausdruck geht also über in:

$$\frac{C_j^2}{C_s^3} = \text{konst.},$$

während der Ausdruck von OSTWALD bedeutet:

$$\frac{C_j^2}{C_s} = \text{konst.}$$

Die physikalische Bedeutung des neuen Ausdruckes vermag der Vf. noch nicht anzugeben. (Z. Physik. Chem. **18**. 300—2. 1/11. Stühlingen.) BODLÄNDER.

J. J. van Laar, *Über die genauen Formeln für den osmotischen Druck, für die Änderungen der Löslichkeit, für Gefrierpunkts- und Siedepunktsänderungen und für die Lösungs- und Verdünnungswärmen bei in Lösung dissociierten Körpern. II. Abhandlung.* (Vgl. **95**. I. 254.) Es werden behandelt die gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung von Elektrolyten, der Dampfdruck von Lsgg. flüchtiger Körper, die Teilungsverhältnisse bei Lsgg. in zwei verschiedenen Lösungsmitteln, die elektrolytische Dissociation in Gemischen zweier Fll. (A. u. W.), sowie der Einfluſs der Association

der Moleküle des Lösungsmittels auf die Eigenschaften der Lsgg. Die in der ersten Abhandlung für den osmotischen Druck, das Gefriergleichgewicht, das Verdampfungsgleichgewicht, das Dissociations- und Lösungsgleichgewicht u. für die Verdünnungs- und Lösungswärmen abgeleiteten Formeln bleiben gröfstenteils unverändert, wenn die Moleküle des Lösungsmittels associiert sind. Es werden ferner die Formeln entwickelt für das Verdampfen von W. in Gegenwart von Luft, für die Giltigkeit des DALTON'schen Gesetzes und für Rkk. in Gasgemischen. (Z. Physik. Chem. **18**. 245 bis 282. 1/11. Middelburg.) BODLÄNDER.

Harry C. Jones, *Über die Gefrierpunktserniedrigung verdünnter wässeriger Lösungen von Nichtelektrolyten.* (Z. Physik. Chem. **18**. 283—93. 1/11. Johns Hopkins Univ. — C. **95**. II. 881.) BODLÄNDER.

Arthur A. Noyes und **William J. Hall**, *Die Geschwindigkeit der Hydrolyse des Salicins durch Säuren.* Salicin hat in wss. Lsg. eine Linksdrehung von —12,32°. Da bei seiner Spaltung nur Dextrose als aktiver Körper entsteht, während Saligenin und dessen Anhydrid Saliretin inaktiv sind, so liefs sich der Verlauf der Hydrolyse polarimetrisch feststellen. Die Hydrolyse wurde bei 95° durch HCl, H_2SO_4, Oxals. und Malons. vorgenommen. Die Rk.:

$$C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_7H_8O_2$$

erfolgt ebenso, wie die Zuckerinversion nach dem Gesetz der ersten Ordnung. Die SS. wirken auf das Salicin mit etwa derselben relativen Stärke, wie auf Rohrzucker. Die Wirksamkeit der Salzsäure nimmt etwas schneller zu, als ihre Konzentration, während bekanntlich die Anzahl der Ionen langsamer zunimmt. (Z. Physik. Chem. **18**. 240—44. 1/11. Boston.) BODLÄNDER.

Marqfoy, *Über die chemischen Äquivalente (Auszug).* Vf. giebt als Resultat seiner Unterss. folgendes Gesetz an: „Die wahren Äquivalente der Chemie sind die ersten Zahlen in die Reihe der natürlichen ganzen Zahlen von 1 bis 300.“ Auf Grund dieses Gesetzes (dessen Ableitung oder Begründung nicht angegeben ist), stellt Vf. eine grofse Tabelle der Elemente auf, in welcher die neuen Äquivalente angegeben sind. — Vf. hat eine Konstitutionstheorie der Körper aufgestellt, welche auf der Einheit der Materie begründet worden ist. In die Betrachtung der Volume führt Vf. ein neues Element, „die Porosität“, ein, wodurch er dahin gelangte, das Gesetz von DULONG und PETIT und die AVOGADRO'sche Hypothese zu bekämpfen. Er hat folgendes Gesetz gefunden: Die spezifische Wärme multipliziert mit der Dichte ist gleich der Porosität, wenn die Porosität des H gleich 1 gesetzt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 591—94. [28/10*.].) HESSE.

Anorganische Chemie.

Emerich Szarvasy, *Über neue arsenselen- und arsenselenschwefelhaltige Verbindungen. Arsenpentaselenid*, As_2Se_5, entsteht beim Zusammenschmelzen der Elemente in stickstoffgefüllter Kaliröhre, wird durch Dest. gereinigt und stellt einen schwarzen, glänzenden, spröden Körper von muscheligem Bruch dar, welcher von konz. H_2SO_4 und HCl nur wenig angegriffen, von HNO_3 zu SeO_2 u. As_2O_5 oxydiert, von Alkalien gelöst und aus diesen Lsgg. dann wieder niedergeschlagen wird, wenn die Operationen in einer Atmosphäre von Wasserstoff vorgenommen werden. Bei der DD. wird ermittelt, dafs die Verb. bei 750—800° in 2 Mol. bei höheren Temperaturen noch weiter zerfällt. Die Lsg. in Alkalien erfolgt nach der Gleichung:

$$As_2Se_5 + 6NaOH = Na_3AsSe_4 + Na_3AsO_3Se + 3H_2O,$$

die Zers. der Lsg. durch SS. nach der Gleichung:

$$Na_3AsSe_4 = Na_3AsO_3Se + 6HCl = As_2Se_5 + 6NaCl + 3H_2O.$$

Nach obiger Gleichung sind in der alk. Lsg. zwei Salze, ein farbloses u. rubinrotes. Das letztere ist leichter l. in Methylalkohol als das erstere, und so sind die Salze trennbar, aber nicht ohne grofse Schwierigkeiten isolierbar. Das farblose Salz ist *Natriummonoselenarseniat*, entspricht der Formel $Se:As(ONa)_3 + 12H_2O$, seine Krystalle verlieren an der Luft ihren Glanz unter Abgabe von W., aus seiner wss. Lsg. wird alles Selen durch SS. abgeschieden und lösl. Metallsalze (AgPb) sofort als Selenide gefällt. Das rubinrote Salz ist *Natriumselenoarseniat*, $Se:As(SeNa)_3 + 9H_2O$, ist den Thioarseniaten, Thionantimoniaten und Selenoantimoniaten analog zusamengesetzt und wird durch SS. nach der Gleichung:

$$2Na_3AsSe_4 + 6HCl = As_2Se_5 + 3H_2Se + 6NaCl$$

zers. *Arsentriselendisulfid* entsteht analog dem Pentaselenid aus As_2S_3 und 3 Se, sieht dem Pentaselenid ähnlich, ist aber in dünnen Schichten mit purpurroter Farbe durchscheinend. Aus seinen alk. Lsgg. wird durch SS. ein Pulver (F. 240°) gefällt, das mit dem Ausgangsmaterial identisch zu sein scheint. Auch diese Verb. zerfällt bei 550—600°. Die Lsg. in Alkalien erfolgt nach einer der Gleichungen:

$$\text{I. } As_2Se_2S_3 + 6NaOH = Na_3AsSe_2S + Na_3AsO_3S + 3H_2O.$$
$$\text{II. } As_2Se_2S_3 + 6NaOH = Na_3AsSe_2S_2 + Na_3AsO_3Se + 3H_2O.$$

Das analog aus As_2S_3 und 2 Se bereitete *Arsendiselentrisulfid* sieht der vorhergehenden Verb. ähnlich, ist aber schon in dicken Schichten mit purpurroter Farbe durchscheinend. Auch diese Verb. zerfällt beim Vers., die DD. zu bestimmen. Die Lsg. derselben in Alkalien erfolgt nach einer der Gleichungen:

$$\text{I. } As_2Se_2S_3 + 6NaOH = Na_3AsSe_2S_2 + Na_3AsO_3S + 3H_2O.$$
$$\text{II. } As_2Se_2S_3 + 6NaOH = Na_3AsSeS_3 + Na_3AsO_3Se + 3H_2O.$$

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2654—61. 11/11. [28/10.] Budapest. Allgem. chem. Lab. techn. Hochsch. [21/10.*] K. ungar. Akad. d. Wiss.) FROMM.

Henri Moissan, *Einwirkung von Silicium auf Eisen, Chrom und Silber*. Die zur Darst. der Carbide benutzten Methoden wurden zur Gewinnung von Siliciumverbb. angewandt: *Eisensilicium*. In einem Porzellanschiffchen wurde kryst. Si und darüber ein Cylinder von weichem Eisen in einer Porzellanröhre im Wasserstoffstrom mittels eines Retortenkohlenfeuers erhitzt (ca. 1200°). Andererseits wurden in einem Tiegel im elektrischen Ofen mit einem Strom von 900 Amp. und 50 V. 400 g welches Eisen mit 40 g kryst. Si erhitzt. Die auf diesen Wegen gewonnenen Metallbarren wurden mit verd. HNO_3 (1 : 4) behandelt, es entsteht eine lebhafte Rk., welche sich mit dem Verschwinden des Metalls mehr u. mehr verlangsamt. Nach dem Dekantieren u. Waschen mit W. erhält man das krystallisierte Eisensilicium $SiFe_2$. — Physikalische Eigenschaften. Das Eisensilicium stellt kleine, prismatische, metallglänzende Krystalle, D_{22} 7,00, F. unterhalb dem F. des Eisens, dar. — Chemische Eigenschaften. Die Einw. von wss. Fluorwasserstoffs. ist sehr lebhaft, HCl wirkt auf ein feingepulvertes F_2Si langsam ein, HNO_3 greift das Eisensilicium nicht merklich an, während Königsw. zerstörend wirkt unter Bildung von SiO_2.

Chromsilicium wurde in derselben Weise gewonnen. Durch Einw. von HF auf das grobgepulverte Einwirkungsprod. in der Kälte u. Waschen mit W. erhält man das Chromsilicium, $SiCr_2$, welches mit etwas kryst. Siliciumcarbid verunreinigt ist. Die Eigenschaften sind ähnlich wie die des Eisensiliciums. Die meisten der Siliciumverbb. haben eine gröfsere Härte als die Carbide. — *Einwirkung von Silicium auf*

Silber. Beim Erhitzen von Si mit Ag erhält man eine mit Krystallen besetzte Metallkugel. Diese Krystalle sind indessen Siliciumcarbid. Bei den verschiedensten Versuchen wurde das Si beim Erhitzen vom Silber gelöst, aber beim Festwerden wieder in krystallinischer Form ausgeschieden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 621—26. [4/11*.].) HESSE.

P. Lebeau, *Über das Aufschliefsen von Smaragd und die Darstellung reiner Beryllerde.* Die von WÖHLER angegebene Behandlung der Silikate mit H_2SO_4 und Fluorcalcium wirkt nicht vollkommener ein. Besser ist es, 1 Tl. Smaragd mit 2 Tln. Fluorcalcium erst zu schmelzen u. die flüssige M. in einen Kübel mit W. zu gieſsen. Man erhält dann eine poröse, leicht zu pulverisierende M. Die Einw. von H_2SO_4 ist sehr lebhaft und findet bereits in der Kälte statt. Die bis zum Erscheinen der Schwefelsäuredämpfe erhitzte M. wird in kleinen Portionen in W. geworfen, die Sulfate von Al, Be u. Fe gehen in Lsg., und es bildet sich ein Nd. von schwefelsaurem Kalk. Die filtrierte Lsg. wird eingedampft und mit K_2CO_3 gesättigt, wodurch ein Nd. von Alaun entsteht. Die von dem Alaun abfiltrierte Lsg. wird mit NH_3 und überschüssigem $(NH_4)_2CO_3$ versetzt. Die nach einigen Tagen filtrierte Lsg. giebt beim Kochen ein unreines Beryllium- u. Ammoniumcarbonat. — Unter Anwendung des elektrischen Ofens wurde ein schnelleres Aufschlieſsen des Smaragds erreicht. Es entwickeln sich reichliche Dämpfe von SiO_2, die geschmolzene, zurückbleibende M. kann leicht gepulvert u. durch SS. gelöst werden.

Reinigung der Beryllerde. Das unreine Berylliumcarbonat wird in HNO_3 gel., verd. Lsg. mit Ferrocyankalium zur Fällung der Fe versetzt, filtriert, Lsg. von Ferrocyankalium durch Kupfernitrat, vom überschüssigen Kupfer durch H_2S befreit und dadurch eine eisenfreie Lsg. von Berylliumnitrat gewonnen. Die Lsg. wird mit NH_3 versetzt und 3—4 Tage in Ruhe gelassen, dann die Lsg. vom Nd. abgegossen und durch Ammoniumcarbonatlsg. ersetzt. Diese löst langsam die Beryllerde auf u. hinterläſst einen geringen weiſsen Nd. von Thonerde, welcher in diesem Zustand von $(NH_4)_2CO_3$ nicht gelöst wird. Die filtrierte Lsg. wird zum Kochen erhitzt, der so erhaltene Nd. in reiner HNO_3 gelöst. Durch Verdampfung der Lsg. und Calcinieren des Verdampfungsrückstandes wird die vollkommen reine Beryllerde gewonnen. Dieselbe war nach den spektroskopischen Unterss. von DESLANDRES vollkommen frei von anderen Metallen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 641—43. [4/11.*] Labor. v. MOISSAN. Ecole supérieure de Pharmacie.) HESSE.

F. Louis Perrot, *Dissociation des Zinkchlorids durch Wasser.* Beim Lösen von zinkoxydfreiem Chlorzink in W. wurde die Bildung eines Nd. von der Zus. $ZnCl_2.5\,ZnO.6\,H_2O$ beobachtet, ANDRÉ giebt für dieses Oxychlorid die Formel $ZnCl_2.5\,ZnO.8\,H_2O$ an. — Vf. bestimmte die Beziehungen, welche zwischen der Menge des gebildeten Oxychlorids u. der angewandten Menge W. bestehen. Es wurde gefunden, daſs:

bei Anwendung von 100 Mol. H_2O sich 3,25% Oxychlorid
" " " 75 " " " 3,25 " "
" " " 50 " " " 3,00 " "
" " " 25 " " " 2,60 " "

bildet. Bei ca. 75 Mol. H_2O ist also in betreff der Bildung des Oxychlorids ein Gleichgewichtszustand erreicht; bei Zusatz von mehr W. bildet sich keine weitere Menge Oxychlorid. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 975—79. 5/11.) HESSE.

Organische Chemie.

C. A. Lobry de Bruyn u. F. H. van Leent, *Beiträge zur Kenntnis der aromatischen Nitroverbindungen.* IX. *Über das symmetrische Trinitrobenzol* (vgl. S. 294).

Die roten Krystalle, welche beim Versetzen einer Lsg. von 10 g Trinitrobenzol in 225 ccm Methylalkohol mit 1 Mol. KOH in verd. Methylalkohol entstehen, entsprechen nach sehr eingehenden analytischen und synthetischen Verss. der Formel $[C_6H_3(NO_2)_3 + KOCH_3]_2 + H_2O$. In den Mutterlaugen findet sich Nitrit und Dinitroanisol. Die roten Krystalle detonieren lebhaft beim Erhitzen, regenerieren mit verd. SS. Trinitrobenzol u. färben sich mit W. braun unter Bildung von Nitriten u. Tetranitroazoxybenzol. Beim Kochen mit Methylalkohol bleibt ein Teil der Verb. unverändert, während ein anderer Teil Nitrit und Dinitroanisol liefert. Man kann die Verb. als eine molekulare Kombination betrachten; gleichwohl ist sie recht beständig. — Nimmt man NaOH statt KOH, so färbt sich die Lsg. zwar rot, aber Krystalle bilden sich nicht. Verdünnt man die Lsg. stark genug, so daſs sich die Krystalle nicht absetzen können, so verhält sich KOH wie NaOH. Auch bei Verwendung von Äthylalkohol enthält man keine Krystalle. Baryt bildet Dinitroanisol und eine kleine Menge von Bariumdinitrophenolat. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**. 150—55. [Juli.] Amsterdam. Marine-Lab.) FROMM.

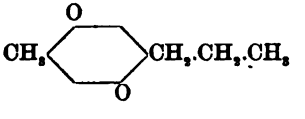
A. F. Holleman, *Untersuchungen über das Phenylnitromethan.* Phenylnitromethan nach der Vorschrift von GABRIEL aus Benzylchlorid über Benzylcyanid, Phenylessigs., Benzylidenphtalid, Dinitrobenzylidenphtalid dargestellt, zers. sich entgegen früheren Angaben schon bei 160—180° und ist daher identisch mit dem von Vf. (**95**. I. 647) auf anderem Wege gewonnenen Phenylnitromethan. Diese Identität wird ferner durch die Darst. des früher beschriebenen Benzolazophenylnitromethans F. 101° erwiesen. — Nach der von TSCHERMAK für das Monobromnitroäthan gegebenen Vorschrift erhält man aus dem Phenylnitromethan ein Bromid, welches sich bei der Dest. zers. Durch konz. H_2SO_4 wird Phenylnitromethan verharzt, durch HNO_3 (D. 1,5) bei 10° hauptsächlich in *m-Nitrophenylnitromethan*, F. 94°, verwandelt. Die Konstitution des letzteren ergiebt sich aus der Oxydation mit Permanganat, wobei m-Nitrobenzoës. entsteht. Während Benzylchlorid, Benzylcyanid und Phenylessigs. bei der Nitrierung vorwiegend p-Derivate liefern, liefert also das Phenylnitromethan analog dem Nitrobenzol hauptsächlich m-Derivate. Das m-Nitrophenylnitromethan bildet rot gefärbte Alkalisalze. Vf. stellt sowohl das Natrium- wie das Kaliumsalz dar. Die Lagg. beider werden durch Mineralss. entfärbt unter Rückbildung reinen m-Nitrophenylnitromethans. Bei der Vereinigung alkoh. Lagg. von Phenylnitromethan und NH_3 entsteht eine Verb., welche durch Ä. gefällt wird. Dieselbe entspricht der Formel $C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\CH_2NO_2\end{matrix} + NH_3 + H_2O$ u. verliert schon an der Luft, rasch beim Erwärmen auf 70° $NH_3 + H_2O$ unter Rückbildung des Ausgangsmaterials. — In den Mutterlaugen vom m-Nitrophenylnitromethan finden sich noch Nitroprodd., deren völlige Reinigung nicht erzielt wird. Durch Oxydation derselben erhält Vf. hauptsächlich m-Nitrobenzoës. neben Spuren von o-Nitrobenzoës. — Sehr verd. Lagg. der Alkalisalze des m-Nitrophenylnitromethans werden durch verd. SS. nicht sofort entfärbt, sondern erst nach einiger Zeit. Vf. schlieſst daraus, daſs diese Verbb. in zwei tautomeren Formen vorkommen kann, deren eine, unbeständigere, in den Salzen auftritt. Für diesen Schluſs spricht nach Vf. ein Wechsel in der elektrischen Leitfähigkeit der Lsg. von dem Moment des Hinzugebens der Mineralss. an bis zur völligen Entfärbung. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**. 121—30. [Juni.] Groningen Univ. Lab.) FROMM.

Adolf Renard, *Über das Ozotoluol.* Dasselbe wurde in gleicher Weise wie das Azobenzol (S. 37) durch Einw. von Ozon auf reines Toluol gewonnen, man muſs aber bei 0° operieren, da das Ozotoluol sich bei 8—10° schon zers. Das Ozotoluol ist eine weiſse, amorphe M., welche durch die geringste Menge Feuchtigkeit zersetzt wird, explodiert durch Stoſs oder durch Wärme aber weniger leicht, als das Ozobenzol.

Bei Einw. von W. entsteht neben CO_2 Benzoës. und Ameisens., der Benzolring ist also im Ozotoluol erhalten. Auf gleichem Wege wie früher wurde die Zus. des Ozotoluols zu $C_7H_8O_6$ bestimmt. — Mit reinem Xylol wurde ein ähnliches Prod. gewonnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 651—52. [4/11.*].) HESSE.

George Defren, *Über die Darstellung des p-Äthyltoluols und einige seiner Derivate.* Die Trennung der Äthyltoluole, aus Toluol und Chloräthyl bei Ggw. von Aluminiumchlorid, über ihre Sulfos. gelingt schlecht. Vf. stellt daher *p-Äthyltoluol* aus p-Bromtoluol und Bromäthyl nach der Methode von FITTIG dar. Bei Verwendung von Jodäthyl sind die Ausbeuten schlechter. p-Äthyltoluol siedet bei 161—162°, neben demselben entsteht bei obiger Darst. p-Xylol und eine hochsiedende fluoreszierende Verb. Beim Erhitzen mit einem Gemenge von H_2SO_4 und rauchender H_2SO_4 entsteht aus Äthyltoluol *p-Äthyltoluolsulfosäure*, F. 59—60°, welche auf $1^1/_2H_2O$ krystallisiert, deren Bariumsalz ll. in W. ist, deren Natriumsalz mit $1^1/_2H_2O$ krystallisiert und mit PCl_5 *p-Äthyltoluolsulfochlorid*, E. —11°, F. +3°, liefert. Aus dem Sulfochlorid entsteht durch Ammoniumcarbonat das Sulfamid, welches ll. in h. W. ist, aus A. krystallisiert und eine wl. Silberverb. liefert. Durch Schmelzen des Natriumsalzes mit Cyankalium erhält man das *p-Äthyltolunitril*, K. 235° unter Zers., welches durch konz. HCl bei 200° nicht verseift werden konnte. Chlor verwandelt bei 0° das p-Äthyltoluol in *Chlor-p-äthyltoluol*, K. 200—203°, bei Ggw. von Jod in *Dichlor-p-äthyltoluol*, K. 240—243°. Brom bildet analog *o-Brom-p-äthyltoluol*, K. 220 bis 222° (korr.) und *Dibrom-p-äthyltoluol*, K. 260—265°. Chlor-p-äthyltoluol wird durch H_2SO_4 in *Chlor-p-äthyltoluolsulfosäure* verwandelt, deren Bariumsalz mit $4H_2O$ krystallisiert, deren Natriumsalz sll. in W. ist, deren Chlorid bei —15° nicht fest wird. Analog entsteht *o-Brom-p-äthylsulfosäure*, deren Baryumsalz mit $5H_2O$, deren Natriumsalz mit H_2O krystallisiert, deren Chlorid bei —10° nicht erstarrt, deren Amid bei 143° schm. u. eine wl. Silberverb. liefert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2648—53. 11/11. [1/10.].) FROMM.

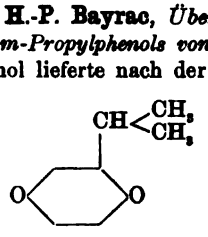
H.-P. Bayrac, *Über ein neues Chinon, das p-Cymochinon.* Dasselbe wurde nach der allgemeinen Methode aus dem Indophenol des α-Phenols, welches, wie früher angegeben, aus dem normalen p-Cymol gewonnen war, mit sehr guter Ausbeute dargestellt. Man erhält eine schwere, rotgelbe Flüssigkeit, welche an der Luft sich leicht dunkel färbt. Während sie, bis —15° abgekühlt, nicht fest wurde, entstanden beim starken Abkühlen mittels Chloräthyl goldgelbe Nadeln, F. 18°, wl. in W., sll. in A. und Ä., leicht veränderlich an der Luft. Die Verb., welche nebenstehende Formel besitzt, unterscheidet sich vom Thymochinon durch die normale Propylgruppe. Unter Einwirkung einer mit SO_2 gesättigten Lsg. von Natriumdisulfit wird das Cymochinon zu einem Hydrochinon, glänzende Tafeln, F. 138°, reduziert. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 979 bis 980. 5/11.) HESSE.



H.-P. Bayrac, *Über die Darstellung des o-Isopropylphenols und des m-Propylphenols von Jacobsen.* Das Cumol wurde nach FRIEDEL unter Anwendung von 50 g Al_2Cl_6 auf 500 g Isopropylbromid mit einer Ausbeute von 68% der Theorie dargestellt. Durch Schmelzen des K-Salzes der o-Sulfos. mit KOH nach SPICA wurde das o-Isopropylphenol gewonnen. Es wurde entgegen den Angaben von CLAUS mehr p-, als o-Sulfos. beim Behandeln des Cumols mit H_2SO_4 gewonnen. — *Indophenol des o-Isopropylphenols* wurde nicht kryst., sondern nur in einer kupferfarbenen Paste erhalten. — *Darstellung des m-Propylphenols von Jacobsen* (**78**. 547). 100 g Carvakrol werden mit 500 g KOH auf 200—250° (nicht höher) 8 Stdn. unter Rühren erhitzt,

Reaktionsprod. in W. gel., mit HCl stark angesäuert, mit Ä. extrahiert, Verdampfungsrückstand durch Fraktionieren mit Wasserdampf in wenig unverändertes Carvakrol und Isooxycumins., $C_9H_7^4.C_6H_2.OH^3.COOH^1$, F. 93°, zerlegt. Durch Erhitzen der S. mit 3 Teilen HCl auf 190° (Rohr) wurde das Phenol, K. 228°, F. 26°, in fast theoretischer Ausbeute erhalten. — *Indophenol des Phenols von Jacobsen*, nach der allgemeinen Methode (**95**. I. 214) dargestellt, F. 73—74°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 981—84. 5/11.) Hesse.

H.-P. Bayrac, *Über ein neues Chinon, das Isopropylbenzochinon. Konstitution des m-Propylphenols von Jacobsen.* Das mit dem o-Isopropylphenol erhaltene Indophenol lieferte nach der allgemeinen Methode ein Chinon von nebenstehender Formel,



gelbe Prismen, F. 28,4°, unangenehmer Geruch, sehr flüchtig, bei höherer Temperatur zers., wl. in k. W., sll. in Ä., l. in A. und Bzl., wird leicht zum entsprechenden Hydrochinon, lange Nadeln, F. 130 bis 131°, reduziert. — *Konstitution des Phenols von Jacobsen.* Aus dem Indophenol desselben wurde dasselbe Chinon und Hydrochinon wie aus dem Indophenol des o-Isopropylphenols erhalten, das Phenol von Jacobsen ist also nicht, wie man annimmt, das m-Propylphenol, sondern m-Isopropylphenol. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **13**. 984—85. 5/11.) Hesse.

O. Wallach u. F. J. Pond, *Über die Gewinnung einiger Ketone aus Propenylverbb.* (vergl. Nachrichten der k. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, math.-physik. Klasse S. 177 vom 11.Mai 1895). Durch Einw. von alkoh. Kali auf die Bromadditionsprodd. einiger Propenylverbb. entstanden nicht, wie erwartet, Monobromide oder Methoxylverbb., resp. Äthoxylverbb., sondern Ketone. — *Verhalten des Anetholdibromids.* 93 g dieses nach Ladenburg gewonnenen Bromids wurden mit 14 g Na in 263 g Methylalkohol gel., übergossen u. dann 3 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Das nach Abdestillation des Methylalkohols erhaltene Öl wurde mit Wasserdampf destilliert; das Destillat getrocknet und im Vakuum rektifiziert, K_{12}. 128—138°, K. 260—270°. — Oxim, $C_{10}H_{13}O_2N$, grofse Prismen, F. 74°. — *Äthylanisylketon* wird aus dem Oxim durch H_2SO_4 regeneriert, mit Wasserdampf rektifiziert, als acetophenonartig riechendes Öl, welches beim Abkühlen erstarrt, erhalten, F. 26—27°, K_{12}. 136—139°. Von den beiden möglichen Formeln dieser Verb. $C_6H_4(OCH_3)CH_2.CO.CH_3$ u. $C_6H_4(OCH_3).CO.CH_2.CH_3$ ist die letztere die richtige, da bei der Oxydation neben Anissäure, F. 183°, eine Ketonsäure, $C_6H_4(OCH_3)CO.COOH$, F. 75°, und beim Erwärmen des Ketons mit konz. H_2SO_4 die Abspaltung von Propions. konstatiert wurde. Es ist nicht ganz ausgeschlossen, dafs bei der Rk. auch ein Körper der isomeren Formel entstehen kann.

Der Reaktionsverlauf wird vom Vf. so erklärt, dafs erst der erwartete Äther $C_6H_4(OCH_3)C(OCH_3)=CH.CH_3$ entsteht, welcher durch Einw. des Wasserdampfes in das Keton verwandelt wird. Diese Auffassung wird dadurch bestätigt, dafs das Reaktionsprod., wenn es ohne Wasserdampfdestillation vom A. befreit wird, nicht erstarrt und kein Oxim bildet. Wird dieses Prod. im Rohr mit W. erhitzt, so entsteht das Keton, während im W. A. nachweisbar ist. Der Reaktionsverlauf für Anetholdibromid und Natriummethylat ist also folgender:

$$C_6H_4(OCH_3)CHBr.CHBr.CH_3 + NaOCH_3 =$$
$$HBr + NaBr + C_6H_4(OCH_3).C(OCH_3)=CH.CH_3,$$
$$C_6H_4(OCH_3).C(OCH_3)=CH.CH_3 + H_2O = CH_3OH + C_6H_4(OCH_3).COH=CH.CH_3,$$
$$C_6H_4(OCH_3)COH=CH.CH_3 = C_6H_4(OCH_3).CO.CH_2.CH_3.$$

Wie weitere Untersa. lehrten, geht dieselbe Rk. auch mit anderen Propenylverbb. vor sich. Als Gesetzmäfsigkeit zeigte sich, dafs das zum Methyl des Propylens in der α-Stellung stehende Br-Atom als HBr eliminiert, das in der β-Stellung stehende substituiert wird. Die Ketone tragen daher das Carbonyl benachbart zum aromatischen Radikal.

Keton, $C_6H_3[(O_2)CH_2].CO.CH_2.CH_3$, *aus Isosafrol.* Isosafrol bildet ein flüssiges Bromid. 35 g desselben wurden mit einer Lsg. von 10 g Na in 140 g Methylalkohol 5 Stdn. erhitzt, das Reaktionsprod. mit Wasserdampf destilliert. Das erhaltene Öl bildet Oxim, $C_6H_3(O_2)CH_2.C(NOH).C_2H_5$, farblose, rhombische Prismen, F. 104°. Das aus dem Oxim regenerierte Keton hat F. 39°, K_{12}. 153—154°, schwacher Geruch, H_2SO_4 spaltet Propions. ab. — *Keton*, $\begin{matrix}CH_3O\\C_2H_5O\end{matrix}>C_6H_3.CO.CH.CH_3$, *aus Äthylisoeugenol.* Das durch Einw. von 76 g Eugenol, 26 g KOH, 60 ccm A. und 50 g C_2H_5Br gewonnene Äthyleugenol wurde nach EYKMAN und ANGELI (**93**. II. 48) in Isoäthyleugenol, F. 63°, verwandelt. Das Bromid dieses Prod., F. 100°, wurde mit $NaOCH_3$ behandelt. Das beim Destillieren im Vakuum gewonnene Keton, F. 62°, K_{12}. 157°, bildet Oxim, weifse Nadeln, F. 114°, Semicarbazon, Nadeln, F. 175°. Bei der Oxydation bildet sich eine S., F. 64—65°. — Vf. bespricht die Arbeit von HELL und PORTMANN (S. 774), welche ähnliche Rkk. mit Äthylisoeugenol anstellten. Das von diesen Forschern erhaltene Prod., welches sie als eine Hydroxylverb. betrachten, ist unzweifelhaft mit dem beschriebenen Keton identisch. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2714—22. 11/11. [28/10.] Göttingen. Univ.-Lab.) HELL.

Fr. Grell, *Zur Kenntnis der Dinitrobenzoësäuren.* Von den fünf Dinitrobenzoësäuren wurde die 2,5-Säure bisher nur durch Nitrieren der o-Nitrobenzoësäure dargestellt, und die 2,3-Säure überhaupt noch nicht beschrieben. Vf. gewann diese beiden SS. durch Oxydation der entspr. Dinitrotoluole mittels HNO_3 (140—150°, Rohr). Letztere wurden aus 5-Nitro-o-toluidin, resp. 3-Nitro-o-toluidin nach der SANDMEYER'schen Methode durch Behandeln mit salpetriger S. und Kupferoxydul dargestellt.

Verbb.: 1. 2,5-Dinitrobenzoësäure, $C_6H_3(NO_2)_2CO_2H$ (GRIESS'sche Säure), aus 2,5-Dinitrotoluol (F. 52,5°, ROZANSKI). — 2. 2,3-Dinitrobenzoësäure, $C_6H_3(NO_2)_2CO_2H$ (F. 201°, weifse Kryställchen; ll. in Ä., A.; wl. in W.; swl. in Bzl.), aus 2,3-Dinitrotoluol, $C_6H_3(NO_2)_2CH_3$ (ROZANSKI). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2564—65. 23/11 [17/10.].) WACHTER.

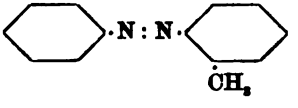
Johannes Thiele, *Über Phenylazocarbonamid und -carbonsäure.* Vf. ergänzt die Beobachtungen von WIDMAN (S. 771) in einigen Punkten. Die Oxydation des Phenylsemicarbazids zu Phenylazocarbonamid geschieht am besten in neutraler Lsg., was durch Zufügung von Magnesiumsulfat erreicht wird. Nach dem Auflösen des Mangansuperoxyds und der Magnesia bleibt das Phenylazocarbonamid als Hydrat, F. 84°, zurück. Dasselbe verliert W. und schm. dann bei 114°. Die Kaliumverbindung, durch Zusatz von methylalkoh. Kali zur Acetonlsg. des Azoamids erhalten, bildet dunkelrote, glänzende Blättchen, welche sich bei 103—104° zers. Phenylazocarbonsaures Kalium erhält man beim Verreiben des Amids mit Kalilauge und Abkühlen in orangeroten feinen Nädelchen; ebenso entsteht es direkt aus Phenylsemicarbazid durch Oxydation in alk. Lsg. — Das *β-Naphtylazocarbonamid*, $C_{11}H_7N:N.CONH_2$, erhält man durch Oxydation des β-Naphtylsemicarbazids, welches in Eg. gelöst, mit Eis ausgefällt und dann mit der berechneten Menge konz. Kaliumpermanganatlsg. bei 5° behandelt wird. Orangerote Krystalle F. 137—138°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2599—2601. 28/10. [18/10.] München. Lab. d. kgl. Akad. d. Wissenschaften.) MEYER.

T. Lynton Briggs, *Notiz über die Darstellung des Phenylamidoazobenzols und einiger Derivate.* Das Phenylamidoazobenzol läfst sich in weit besserer Ausbeute als nach dem von WITT (1879) vorgeschlagenen Verf. im Laboratorium darstellen, wenn man das Verf. einschlägt, welches zur technischen Gewinnung der Phenylamidoazobenzolsulfons. 00 angewandt wird, indem man das Diphenylamin in Phenol löst und die Mischung in eine eiskalte Lsg. von Diazobenzolchlorid einträgt. Der Vf. benutzte das Phenylamidoazobenzol zur Darst. des früher als Indulin GO fabrizierten Farbstoffs. (J. Soc. Chem. Ind. **14**. 851—52. 31/10. [7/10.*]. New-York Sektion). BODL.

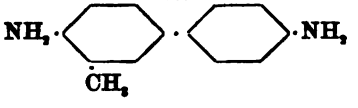
P. Jacobson, *Untersuchungen über Reduktionsprodukte von Azoverbindungen. VI.* Man nimmt allgemein an, dafs Hydrazoverbb., welche beide Parastellen zur Hydrazogruppe unbesetzt enthalten, bei der Umlagerung als Hauptprod. eine „Benzidinbase" liefern — d. h. eine Base, welche sich von einem Diphenyl-KW-stoff derart ableitet, dafs zwei Amidgruppen sich in p-Stellung zur Verkettungsstelle der beiden Benzolkerne befinden. Diese Regel fand durch die auf Veranlassung des Vfs. von FABIAN, LISCHKE und NANNINGA durchgeführten Unterss. ihre Bestätigung.

I. o-Methylazobenzol und seine Reduktionsprodukte (**W. Lischke**). Die Darst. des *o-Methylazobenzols* (I.), (K. 180—181° bei 20 mm; D^{21}_4. 1,073; rotes Öl), geschah nach dem Verf. von SANDMEYER durch Kondensation von o-Toluidin mit Nitrobenzol in Ggw. von Ätznatron bei 180—185° (DRP. Nr. 52 839). Die Reduktion desselben mit salzsaurem $SnCl_2$-Lsg. führte hauptsächlich zu *Methylbenzidin* (II., wahrscheinlich), (*3-Methyl-4,4'-diamidodiphenyl*) (fadenziehender Sirup), dessen Bildung bewiesen wurde: a. durch Überführung in das *Dibenzylidenderivat*, $C_6H_5.CH:N.C_6H_4.C_6H_3(CH_3).N:CH.C_6H_5$ (F. 134°, durchsichtige, gelbe Täfelchen aus A.), b. durch Überführung in das *m-Methyldiphenyl* (K. 270—272°; D^{17}_4. 1,012, farbl. Öl; nach ADAM u. PERRIER, K. 272—277°), indem zuerst mittels der Diazork. 3-Methyl-4,4'-dijod-diphenyl, $JC_6H_4.C_6H_3.(CH_3)J$, (F. 109°, Nadelrosetten aus PAe.) gewonnen und dieses dann mit Zinkstaub destilliert wurde.

I.



II.

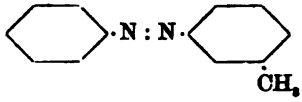


II. m-Methylazobenzol u. seine Reduktionsprodukte (**A. W. Nanninga**). Das bisher nach DRP. Nr. 54 599 gewonnene *m-Methylazobenzol* (III.), (F. 18—19°; K. 175° bei 19 mm; D^{20}_4. 1,065, derbe Säulen, resp. orangerotes Öl), wurde durch Kondensation von m-Nitrotoluol und Anilin in Ggw. von Ätznatron gewonnen:

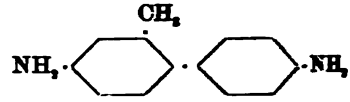
$$C_6H_5.NH_2 + NO_2.C_6H_4.CH_3 = C_6H_5.N:N.C_6H_4.CH_3 + H_2O + O.$$

Durch salzsaure $SnCl_2$-Lsg. wird dasselbe hauptsächlich zu *Methylbenzidin (2-Methyl-4,4'-diamidodiphenyl)*, (IV.), (schwach gelbliche, zähe, durchsichtige Masse; ll. in Ä., Bzl.; l. in A., Lg.) reduziert. Derivate des *Methylbenzidins:* 1. *Chlorhydrat*, $NH_2.C_6H_4.C_6H_2(CH_3).NH_2.2HCl$, lange Nadeln; all. in W. — 2. *Diacetylderivat*, $CH_3.CO.NH.C_6H_4.C_6H_3(CH_3).NH.CO.CH_3$ (sintert von ca. 310° an; zugespitzte Säulen aus Eg.), mittels Eg. — 3. *Dibenzylidenderivat*, $C_6H_5.CH:N.C_6H_4.C_6H_3(CH_3).N:CH.C_6H_5$ (F. 111—112°, Nädelchenwarzen aus Lg.), mittels Benzaldehyd. — 4. *Dioxybenzylidenderivat*, $C_6H_4(OH).CH:N.C_6H_4.C_6H_3(CH_3).N:CH.C_6H_4(OH)$ (F. 160—165°, schwach gelbl. Stäbchen; ll. in Bzl.), mittels Salicylaldehyd. — 5. 2-Methyl-4,4'-dijoddiphenyl, $J.C_6H_4.C_6H_3(CH_3).J$ (F. 114—116°, gelbe Stäbchen aus A.), durch Ersatz der Amidogruppen mittels der Diazork. — 6. *o-Methyldiphenyl*, $C_6H_5.C_6H_4.CH_3$ (K. 255—258°; D^{20}_4. 1,010), aus dem Dijodderivat (5.) durch Zinkstaubdestillation; wird zu o-Phenylbenzoësäure, $C_6H_5.C_6H_4.CO_2H$, (F. 110—112°, Nädelchen aus verd. A.) oxydiert.

III.



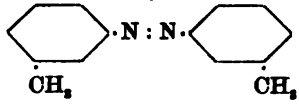
IV.



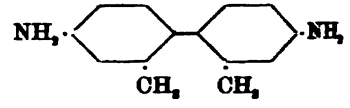
III. m-Azotoluol und seine Reduktionsprodukte (**O. Fabian**). Das aus m-Nitrotoluol über Azoxybenzol durch Destillation des letzteren mit Eisenfeile dargestellte *m-Azotoluol* (V.), (F. 53°; nach BUCHKA und SCHACHTERBECK F. 54—55°; rote Nadeln aus A.), gab bei der Reduktion mit salzsaurer $SnCl_2$-Lsg. das Tolidin, sehr wahrscheinlich *2,2'-Dimethyl-4,4'-diamidodiphenyl* (VI.), $NH_2.C_6H_3(CH_3).C_6H_3(CH_3).NH_2$ (F. 106—107°; nach BUCHKA und SCHACHTERBECK F. 106—108°, derbe Prismen; sll. in A., Ä.; wl. in sd. W.).

Derivate des *Tolidins:* 1. *Diacetylderivat* (F. 281°; nach BUCHKA u. SCHACHTERBECK, F. 274—275°; ll. in Bzl., heifsem Ä.). — 2. *Dibenzylidenderivat*, $[C_6H_5.CH:N.C_6H_3(CH_3)]_2$ (F. 172—173°, hellgelbe Tafelsterne aus h. Lg.). — 3. *Dioxybenzylidenderivat*, $[C_6H_4(OH).CH:N.C_6H_3(CH_3)]_2$ (F. 198—199°, orangefarbene Stäbchen aus Benzol mittels Lg.), mittels Salicylaldehyd. — 4. *Diphensäure* (F. 227—228°), durch Oxydation des Stammkohlenwasserstoffs der Base mittels $KMnO_4$.

V.



VI.



IV. Nebenprodukte, welche bei der Reduktion des o-Methylazobenzols, m-Methylazobenzols und m-Azotoluols entstanden, bestanden teils aus Spaltungsbasen, teils aus Umlagerungsbasen. Starke Trübungen bei der Diazotierung der Mutterlaugenbasen sprechen für die Ggw. von o-Semidinen.

V. Über zwei unsymmetrisch konstituierte Dimethylazobenzole (**K. Michaelis** und **A. W. Hanninga**). Folgende zwei Homologe des Azobenzols wurden nach dem SANDMEYER'schen Verfahren dargestellt: 1. *2,4-Dimethylazobenzol*, $(CH_3)_2C_6H_3.N_2.C_6H_5$ (K. 205—215° bei 50 mm; D^{20}_4. 1,071; Fl.), aus asymmetr. m-Xylidin und Nitrobenzol; giebt das *2,4-Dimethylhydrazobenzol*, $(CH_3)_2C_6H_3.NH.NH.C_6H_5$ (F. 77—79°, weifse Nädelchen in Drusen aus Lg.; sll. in A., Ä.; sehr oxydabar). — 2. *4,3'-Dimethylazobenzol*, $CH_3.C_6H_4.N_2.C_6H_4.CH_3$ (F. 55°; nach ZINKE und LAWSON F. 56—58°; rote Nadeln), aus p-Toluidin und m-Nitrotoluol, giebt mittels alk. Reduktion das *4,3'-Dimethylhydrazobenzol*, $CH_3.C_6H_4.NH.NH.C_6H_4.CH_3$ (F. 77°, farblose, durchsichtige, sechsseitige Täfelchen aus Lg.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2541—58. 28/10. [5/10.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WACHTER.

H. J. F. de Vries, *β-Laktylphenylhydrazid, citronensaures und weinsaures Phenylhydrazin.* Phenylhydrazin mit Milchs. auf 125° bis zum starken Schäumen und dann 1½ Stunde auf 135—140° erhitzt, liefert *β-Laktylphenylhydrazid*, F. 114°, weifse Krystalle aus W., ll. in W. u. A., wl. in Ä. u. Chlf. giebt die BÜLOW'sche Rk. und reduziert Metallsalzlsgg. — Citronens. u. Phenylhydrazin vereinigen sich in alkoh. Lsg. zu einem Salz, F. 102°, harte Nädelchen aus W. von 70—80°. — Analog entsteht weinsaures Phenylhydrazin, F. unter 100°, welches wahrscheinlich mit 3H₂O krystallisiert und sich beim Übergiefsen mit Methylalkohol in eine Verb., F. 127°, verwandelt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2611—12. 11/11. [19/10*.] Groningen). FRANK.

Johannes Wislicenus und **Felix Seeler**, *Stilbendibromüre und Monobromstilbene.* Von den den bekannten beiden Stilbendichloriden, F. 191—193° und F. 61°

Zusatz von 53,4 g Brom zu einer Lsg. von 60 g Stilben in CS_2 erhält man in vom Nd., α-Stilbenbromid, abfiltrierten Fl. reichliche Mengen (14—15 g) der ter l. β-Verb., F. 110—110,5°, l. in 3,7 Tln. Ä., 25,2 Tln. absol. A., während z-Stilbenbromid erst in 1025 Tln. Ä. und 4700 Tln. A. l. ist. Beim Schm. der b. gehen sie teilweise ineinander über. Die Ursache der Isomerie der beiden ide liegt in dem Vorhandensein von zwei asymmetrischen C-Atomen. Die eine entspricht der Mesoweins., die andere der Traubensäure. — Einfluſs verschiedener Bedingungen auf die Ausbeuten an den isomeren Stilbendibromüren. Zur Bestimmung der Mengenverhältnisse der beim Bromieren entstehenden zwei Isomeren wurden genau gewogene Mengen Stilben mit der entsprechenden Menge Br versetzt, nach 12-stünd. Stehen CS_2 u. Br abgeblasen, der Rückstand mit Äth. Ä. durchgeschüttelt und dann das in Lsg. gegangene und das nicht gelöste getrennt. Mit reinem Stilben u. mit leichter l. Anteilen des Stilbens, F. 115—120°, wurden folgende Resultate, im dunklen Abzug, bei Wasserkühlung erhalten:

Stilben	Stilbendibromür	Isostilbendibromür	Summe
ein F. 124°	89,90	9,37	99,27
„ „ „	90,68	9,37	100,05
„ „ „	88,77	11,29	100,06
„ „ „	90,77	9,81	100,58
„ „ „	91,03	8,41	99,44
115—120°	79,84	16,67	96,51
„	83,24	13,83	97,07
„	83,80	13,08	96,88

Der Einfluſs verschiedener Belichtung, der Einfluſs der Temperatur und der verschiedenen Mischungsfolge wurde gleichfalls bestimmt. Es ergab sich, daſs die Reihenfolge der Mischung von geringem Einfluſs ist. Mit der Intensität der Belichtung und Höhe der Temperatur nimmt die Menge des Stilbenbromürs zu. Das swl. Stilbenbromür ist aber immer des Hauptprod.

Die Monobromstilbene, $C_6H_5.CH : CBr.C_6H_5$. Das wl. und hochschm. Dibromür, 237°, bildet mit Alkali nur ein flüssiges Monobromstilben, während das Isostilbenbromür ein krystallisiertes, F. 31°, lieferte. Beim Erhitzen wandelt sich das ölförmige Monobromstilben in die kryst. Modifikation um. — Bestimmung der Konfiguration der beiden Monobromstilbene. Vf. bestimmte die Schnelligkeit und Vollständigkeit der Zers. des ölförmigen und krystallinischen Monobromstilbens, durch quantitative Bestimmung des nach der Gleichung:

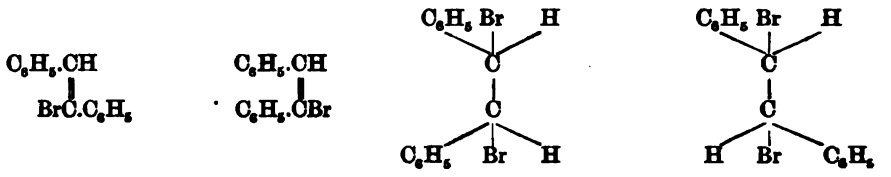
$$C_{14}H_{11}Br + KOH = KBr + H_2O + C_{14}H_{10}$$

gespaltenen Broms. In Prozenten wurden folgende Resultate erhalten:

Bedingungen der Einwirkung:		Zersetzungsbetrag für Monobromstilben:	
Dauer	Temperatur	ölförmiges	krystallinisches
6 Tage	Zimmertemperatur	6,21%	40,31%
17 Minuten	70°	7,54 „	83,07 „
120 „	70°	13,08 „	99,51 „
90 „	100°	18,58 „	100,00 „

Vf. schließt aus diesen Verss., daß dem ölförmigen Monobromstilben die Formel I., dem krystallinischen die Formel II. zukommt. Daraus erfolgt für das Stilbenbromür F. 237°, Formel III. und für das Isostilbendibromür, F. 110—110,5°, die Formel IV.

I. II. III. IV.



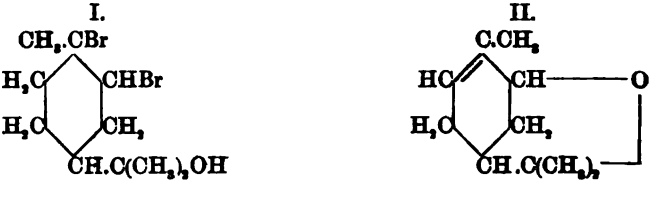
(Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2693—2703. 11/11. [26/10.] Leipzig. I. Univ.-Lab.) Heser.

O. Wallach, *Über Oxydationsprudukte aus Bihydrocarvon.* Die vom Vf. unternommenen Oxydationsverss. der Terpene und O-haltigen Terpenderivate sind von den Schülern des Vf. weitergeführt, aber inzwischen teilweise durch die Veröffentlichungen von Tiemann u. Semmler (S. 783) überholt worden. Im Interesse seiner Schüler veröffentlicht Vf. einige Resultate von Unterss. derselben, welche die von Tiemann erhaltenen Resultate teilweise ergänzen. — *Ketoglykol aus Bihydrocarvon.* Bei der Oxydation von Bihydrocarvon mit verd. $KMnO_4$ entstehen zwei verschiedene Verbb. von Ketoncharakter, welche durch Lösen im Bisulfitlsg. u. Extraktion mit Ä. gereinigt, aus der Bisulfitlsg. durch Erwärmen mit NaOH wieder regeneriert werden. Das Hauptprod. ist ein beim Destillieren in Vakuum erstarrendes Öl, $C_{10}H_{18}O_3$, K_{18-20} 200°, F. 115—120°, welches nicht weiter gereinigt wurde. — Oxim, $C_{10}H_{18}O_2(NOH)$, glänzende Krystalle aus Methylalkohol, F. 202°. — Semicarbazon, F. 187°. Die beiden anderen O-Atome sind als OH-Gruppen vorhanden. Das Ketoglykol ist l. in W., Lsg. reduziert Ag-Lsg., mit Alkali u. Br entsteht CBr_4. Bei längerem Kochen des Ketoglykols mit verd. SS. entsteht ein mit Wasserdampf flüchtiges Keton, pfefferminzähnlicher Geruch. Dieses Keton entsteht also ähnlich wie das früher durch Erwärmen des Oxydationsprod. $C_{10}H_{20}O_3$ des Bihydrocarveols mit SS. erhaltene Spaltungsprod. $C_{10}H_{18}O$. Das neue Keton hat K. 220°, Semicarbazon, F. 206°.

Das neben diesem Ketoglykol entstehende Oxydationsprod. $C_9H_{14}O_2$ mit niedrigerem K. erstarrt in der Kälte zu weißen Nadeln. — Oxim, F. 195°. — Semicarbazon, F. 203—204°. Dieses Prod. ist mit dem von Tiemann u. Semmler erhaltenen Abbauprod. des Bihydrocarvons identisch. — Außer diesen neutralen Verbb. wurde bei der Oxydation eine kryst. S., F. 203—204°, isoliert. — Diese Oxydationsverss. wurden angestellt, um die Formel des Bihydrocarvons zu kontrollieren. Da verschiedene Unterss. dazu führten, eine veränderte Terpineolformel aufzustellen, so mußte auch bei den leichten Übergängen von Terpineol in Carvon u. Hydrocarvon eine andere Auffassung von der Konstitution dieser Verbb. von selbst eintreten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2703—2707. 11/11. [28/10.] Göttingen. Univ.-Labor.) Heser.

O. Wallach, *Über Pinol.* Da durch die Unterss. des Terpineols es wahrscheinlich wurde, daß die OH-Gruppe desselben in der Seitenkette liegt, so ist eine Änderung der Stellung des O-Atoms im Pinol die Folge. Dem Terpineoldibromid kommt wohl die Formel I., dem Pinol daher Formel II. zu.

I. II.



Mit dieser Formel läfst sich das Verhalten des Pinols bei der Oxydation deuten, doch ist dieses immer noch nicht ein genauer Beweis für die Richtigkeit dieser Formel. — Pinol liefert, wie früher gezeigt, mit nicht sehr verd. Lsg. von $KMnO_4$ Terebins., während Pinolglykol unter denselben Verhältnissen Terpenyls. bildet. Diese Verss. sind von Vf. und **Kerr** wiederholt und für richtig befunden. Eine Substanz mit einer Äthylenbindung kann also andere Oxydationsprodd. liefern, als wenn die Äthylenbindung durch Anlagerung von 2OH aufgehoben ist. Dafs WAGNER (**94**. II. 288) Phenolglykol erhielt, ist natürlich. Interessant ist, dafs das von WAGNER erhaltene Glykol von dem vom Vf. früher erhaltene verschieden ist. Vf. hat beide Glykolle nochmals darstellen lassen. Es ergab sich, dafs beide verschieden waren. Das durch Oxydation nach WAGNER erhaltene Glykol hatte einen um 4° höheren F., als das bei 125° schm. aus dem Dibromid gewonnene Glykol. Beide krystallisieren monoklin, aber in verschiedenen Krystallen und mit verschiedenem optischen Verhalten. Das Glykol aus Dibromid läfst sich durch Bromphosphor leicht in das kryst. Bromid zurückverwandeln, während das durch Oxydation gewonnene ein öliges Bromid liefert. Die Beziehungen der beiden Glykolle müssen noch aufgeklärt werden.

Gemeinsam mit **Stiehl** hat Vf. das Verhalten des Pinols in anderer Richtung untersucht. Das durch Anlagerung von HBr an Pinoldibromid erhaltene Tribromid, $C_{10}H_{17}OBr_3$ (**94**. II. 587), bildet bei Reduktion in saurer Lsg. ein Keton $C_{10}H_{16}O$ u. einen A. $C_{10}H_{18}O$. Das durch Semicarbazon (F. 158°) gereinigte Keton hat K. 214 bis 217°, D. 0,916, n_D = 1,466 03 bei 20°, amylacetatähnlichen Geruch. Aus dem Keton wurde der reine A., mit linaloolartigem Geruch, K_{15}. 108°, D. 0,913, n_D = 1,472 92 bei 20°, durch Reduktion erhalten. — Oxim des Ketons ist flüssig, K_{15}. 150°, die aus demselben durch Reduktion gewonnene Base $C_{10}H_{17}NH_2$ bildet ein Carbamid, F. 186°. Die früheren Resultate sind also bestätigt. Das Keton gehört indessen nicht zu der Reihe des Methylhexylenketons und Methylheptylenketons (vgl. **95**. II. 587) und kommt demselben auch nicht die von TIEMANN und SEMMLER (S. 782) angenommene Formel zu. Vf. ist vorläufig der Ansicht, dafs dasselbe ein Keton ist, welches das O-Atom und vielleicht auch die Doppelbindung in der Seitenkette eines kohlenstoffarmen Ringes besitzt.

Das Pinoltribromid wurde in der Kälte mit Eg. u. Silberacetat in ein Dibromid, $C_{10}H_{17}Br_2O(CO_2CH_3)$, verwandelt, beim Erhitzen des Dibromids oder auch des Tribromids direkt mit Silberacetat entsteht ein bromfreies Acetat, ein fruchtähnlich riechendes Öl, welches mit Alkali ein Öl giebt. Letzteres giebt ein Semicarbazon, F. 177—178°, verschieden von dem nach Amylacetat riechenden Keton. Beim Erwärmen mit SS. wird es schwer gespalten, beim Einleiten von Wasserdampf gewinnt man ein eigenartig riechendes Öl, aus dem sich Krystalle absetzen. Die weitere Unters. steht noch aus. — Es sollen Verss. angestellt werden, um die Beziehungen des Pinolhydrats zu bekannten Verbb. festzustellen. Die Existenz zweier isomerer Pinolhydrate ist möglich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2708—13. 11/11. [28/10.] Göttingen. Univ.-Lab.) HESSE.

Arnold Hess, *Beiträge zur Geschichte der Camphoronsäure.* Die reine Camphoronsäure hat bei langsamem Erhitzen F. 136—137°, da sie teilweise in Anhydrocamphors. übergeht, bei schnellem Erhitzen F. 148—150°, fast unl. in Bzl., PAe., CS_2, ll. in A., Aceton, l. in W., Chlf. und Toluol. — *Anhydrocamphoronsäure* bildet sich bei 10-stünd. Erhitzen der S. auf 105°, F. 124—126° (KACHLER und SPITZER geben an 135—136°). — Die *Äthylester der Camphoronsäure.* Beim Sättigen einer alkoh. Lsg. der Säure mit HCl entstehen entgegen den Angaben von BREDT, nach welchen sich nur Diäthylester bildet, Tri- und Diäthylester nebeneinander. Triäthylester, K. 295—300°, Diäthylester spaltet beim Erhitzen A. ab, und es entsteht ein Gemenge der Äthylester der Anhydrocamphorons., dünnflüssiges Öl, aus welcher sich

die feste Modifikation krystallinisch ausscheidet. — *Camphoronsäurediäthylester und Ammoniak.* Bei Zusatz von A. zu der Lsg. der beiden Prodd. erhält man Krystalle, $C_{11}H_{22}N_2O_5$, F. 144—145° (von HJELT schon beobachtet), spalten beim Kochen mit Alkali 1 Mol. NH_3 ab, es entsteht nach der Gleichung:

$$C_{11}H_{22}N_2O_5 = NH_3 + C_2H_5OH + C_9H_{15}NO_4$$

das Monamid HJELT's, farblose, rhombische Tafeln (aus A.), F. 210°, aus welchen beim Erhitzen mit HCl der gesamte N abgespalten wird. Nach Ansicht des Vfs. ist das aus dem Camphoronsäurediäthylester mit NH_3 entstehende Prod. das *camphoraminäthylestersaure Ammon* (I.), welches mit Alkali in das Salz der Camphoraminsäure (II.) übergeht, welche beim Eindampfen mit Säure die einbasische Camphoroniminsäure (III.) bildet.

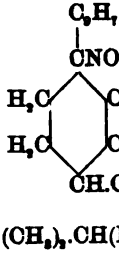
I. $C_6H_{11}\begin{cases}CO.OC_2H_5\\CO.NH_2\\CO.ONH_4\end{cases}$ II. $C_6H_{11}\begin{cases}COOK\\CO.NH_2\\COOK\end{cases}$

Die Camphoronimins. geht beim Erhitzen mit HCl in Camphorons. über:

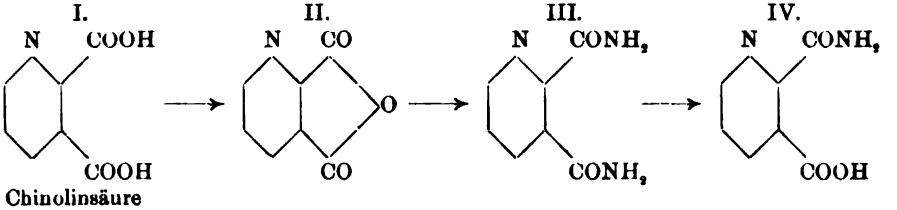
III. $$C_6H_{11}\begin{cases}CO\\CO\\COOH\end{cases}>NH + 2H_2O + HCl = NH_4Cl + C_6H_{11}\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases}$$

Zur Umwandlung der letzten Oxäthylgruppe des Camphoronaminsäureäthylesterammoniums in Amid wurde die mit NH_3 gesättigte alkoh. Lsg. des Camphoronsäurediäthylesters 10 Stdn. auf 120—130° (Rohr) erhitzt. Man erhält grofse, quadratische Tafeln, $C_9H_{16}N_2O_4$, F. 175°, das Ammoniumsalz der Camphoroniminsäure. Dieselbe Verb. entsteht beim Erhitzen einer mit NH_3-Gas gesättigten Lsg. von Anhydrocamphorons. in Bzl. auf 140° (Rohr). — Die Einw. von NH_3 auf den Triäthylester der Camphoronsäure ist eine sehr geringe. Beim 20-stünd. Erhitzen der mit NH_3 gesättigten alkoh. Lsg. des Esters auf 170—190° entstand eine geringe Menge Krystalle, F. 210—218°, welche das Amid-Imid des Camphoronsäureradikals war. Die Hauptmenge des Triäthylesters war unverändert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2687—93. 11/11. [26/10.] Aus der Dissertation des Vfs. mitgeteilt von J. WISLICENUS. Leipzig. Univ.-Lab.) HESSE.

Konowalow, *Untersuchung über die Nitrierung des Menthons.* Durch Einw. von HNO_3 (D°. 1,075) bei 100° (Rohr) erhält man leicht das Nitromenthon, $C_{10}H_{17}(NO_2)O$, schwach gelbliche Fl., mit ähnlichem Geruch wie das Menthon, K_{15}. 135 bis 140°, D°. 1,0856, D^{20}. 1,0591, unl. in HCl, W. und Sodalsg., Kalilsg. l. nur geringe Menge. Durch Einw. von Natriumalkoholat, welche sehr heftig ist, entsteht eine S. $C_{10}H_{19}NO_5$, K_{15}. 190—195°, unl. in k. W. und konz. HCl. — Na-Salz, $C_{10}H_{17}NaNO_4$, wss. Lsg. desselben giebt die Rk. der primären und sekundären Nitroprodd. — Das Nitromenthon kann zu einer Base reduziert werden. Vf. glaubt, dafs dasselbe ein tertiäres Nitromenthon von nebenstehender Konstitution sei. Durch die Einw. von $NaOC_2H_5$ entsteht das Salz einer Nitros. von der Formel $(CH_3)_2.CH(NO_2).CH_2.CH_2.CH_2.\underset{CH_3}{CH}.CH_2.COOH$. Diese Rk. ist mit derjenigen, welche AD. BAEYER und O. MANASSE für das Bisnitrosomenthon (**94**. II. 326; **95**. II. 401) nachgewiesen haben, identisch. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 652—53. [4/11.*].) HESSE.

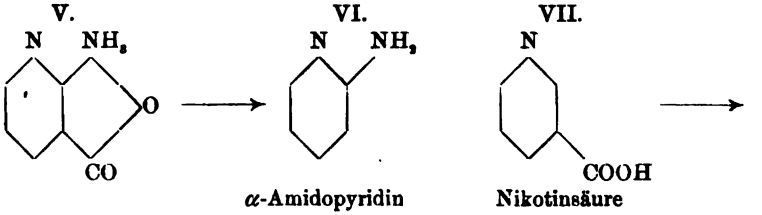


A. Philips, *Untersuchungen in der Pyridinreihe.* (Vergl. **94**. I. 907). Da das Pyridin sich nicht nitrieren läfst, so mufs man zur Darst. der Amidoderivate einen Umweg einschlagen. Es gelang, Chinolins. und Nikotins. durch verschiedene Rkk. in zwei verschiedene Amidopyridine zu verwandeln. — Folgende Formeln zeigen die Umwandlungen der erhaltenen Verbb.



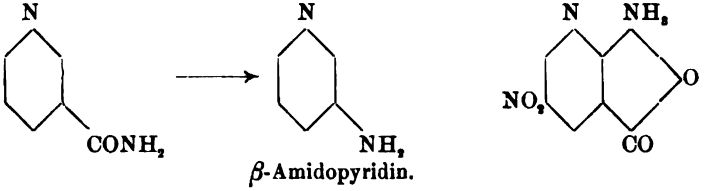
Chinolinsäure

Die Chinolins. wurde dadurch dargestellt, dafs 100 g trockenes Alizalinindigblau mit 600 ccm H_2O in fünf Literkolben erhitzt, in die sd. Fl. 200 ccm konz. HNO_3 (1,34) innerhalb 1 Stde. eingetragen und noch 2 Stdn. über freiem Feuer bis zum Aufhören der Gasentwickelung gekocht wird. Der Verdampfungsrückstand enthält neben Chinolins. noch Nitross., Sulfonss. und Oxals. Derselbe wird in h. W. gel., bis zur Bildung einer Krystallkruste eingedampft, der beim Erkalten entstandene Krystallbrei abgesaugt und mit A. gewaschen. Zur Reinigung wird das früher (**93**. II. 484) angegebene Verf. benutzt. — Das Chinolinsäureanhydrid wird durch Erhitzen mit 2 Tln. Essigsäureanhydrid auf 120°, dann auf 150° u. Zusetzen von 10 Vol. CCl_4 zu der k. Lsg. als dichte Krystallmasse erhalten.



α-Amidopyridin Nikotinsäure

Chinolinaminsäure (IV.). Durch Einleiten von NH_3-Gas in eine h. Lsg. des Chinolinsäureanhydrids in Bzl. wird ein weifser Nd., das NH_3-Salz der Chinolinamins. gewonnen, weifse Nadeln, ll. in W. Die freie Chinolinaminsäure wird durch Einleiten von SO_2 in die konz. Lsg. des NH_3-Salzes in weifsen Prismen, F. 168,5°, erhalten, bildet in W. ll. Alkalisalze, wird beim Umkrystallisieren aus h. W. zum



β-Amidopyridin.

NH_3-Salz der Chinolins., F. 190°, verseift. — *Chinolinsäureimid* entsteht beim Erhitzen des NH_3-Salzes der Chinolinamins. auf 130°, aus absol. A. in weifsen Nadeln, F. 230°, krystallisierend, verbindet sich mit NH_3 sehr leicht zum Diamid der Chinolins., glänzende Nadeln, welches bei 190° in das Imid zurückgeht. — *α-Amidoniko-*

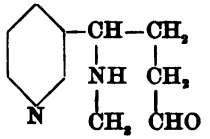
tinsäure. 10 g Chinolinamins. werden in 100 ccm 10%iger NaOH gel., die Lsg. mit 100 ccm W. und 250 ccm 6%iger Natriumhypobromitlsg. versetzt, 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt und in die erkaltete Lsg. SO_2 geleitet. Der entstehende Nd. wird durch Erwärmen gel., die Lsg. auf die Hälfte konz. Beim Abkühlen wird die Amidonikotins. gewonnen, weifse Nadeln, F. 310°, swl. in k. W., mit schwach basischen u. schwach sauren Eigenschaften. Beim Erhitzen auf 310° entsteht stürmische Entw. von CO_2, und es bildet sich α-Amidopyridin, welches mit dem von MARCKWALD dargestellten Prod. identisch ist (s. unten). — Von den Salzen der α-Amidonikotins. wurden dargestellt: NH_2-Salz, Ag-, Cu-, Pb-Salz, Chlorhydrat, Sulfat.

Die α-Amidonikotins. hat anscheinend eine der Anthranils. analoge Konstitution, doch verhält sie sich in verschiedenen Punkten anders als diese, es konnte kein Acetylderivat erhalten werden, auch verbindet sich die S. nicht, wie JOURDAN für die Anthranils. beobachtet hat, mit Chlordinitrobenzol. Vf. nimmt für die α-Amidonikotins. die Formel V. an. — *Nitro-α-amidonikotinsäure*, $C_6H_5N_3O_4$, weifse Nadeln, swl. in W., bildet mit Alkalien gelbgefärbte Salze. Von den drei möglichen Formeln ist Formel X. die wahrscheinlichste. — *α- u. β-Amidopyridin.* Das beim Erhitzen von α-Amidonikotins. auf 310° erhaltene Öl erstarrt beim Destillieren, F. 56°, K. 210°, hat, die Eigenschaften der von MARCKWALD (**93.** II. 819; **94.** II. 44) erhaltenen Base. Zur Bestimmung der α-Stellung der Amidogruppe wurde vom Vf. das entsprechende β-Amidopyridin dargestellt u. mit der α-Base verglichen. Nach ENGLER (**94.** II. 240) wurde das Amid der Nikotins. dargestellt und mit Natriumhypobromit behandelt. Das so dargestellte β-Amidopyridin hat F. 65°, K. 250° u. ist von dem α-Amidopyridin vollständig verschieden. Die beiden Basen verhalten sich besonders gegen HCl verschieden. Beim Einleiten von HCl in die Lsg. des α-Amidopyridins in Chlf. wird eine gelbliche Masse erhalten, welche erst nach längerer Zeit erstarrt, während das β-Amidopyridin ein gleich als weifse Krystallmasse ausfallendes Chlorhydrat liefert. — *Diazotierung der α-Amidonikotinsäure.* Bei dieser Rk. wird die von WEIDEL und STRACHE beschriebene α-Oxynikotins., F. 255°, erhalten. Beim Erhitzen derselben entsteht das von KOENIGS und KÖRNER erhaltene α-Oxypyridin, F. 106°. (LIEBIG's Ann. **288.** 253—65. 5/11. [24/7.].) HESSE.

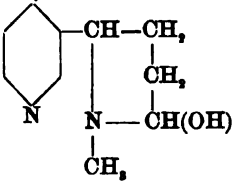
A. Pinner, *Über Nikotin.* II. Mitteilung. Vf. berichtet über seine weiteren Unterss. (I. Mitteilung **93.** II. 277), welche zum Teil schon an anderer Stelle (**94.** I. 1037; II. 989) veröffentlicht worden sind. Nikotin ist eine bitertiäre Base, welche mit CH_3J (2 Mol.) quaternäres Jodmethylat bildet, mit Benzoylchlorid in alk. Lsg. sich nicht vereinigt u. mit Br nur Substitutionsprodd. liefert. Dagegen ist m-Nikotin tertiär-sekundär, giebt leicht eine Benzoylverb. und mit CH_3J *Methyl-m-nikotin*, welches mit 2 Mol. CH_3J ein *Jodmethylat* bildet. Die Einw. von H_2O_2 auf Nikotin wurde ziemlich sicher aufgeklärt und die Konstitution des Oxynikotins und Pseudonikotinoxyds fast erwiesen, was Vf. eingehend erläutert. — *m-Nikotin.* Die Gewinnung der Base aus dem *Acetyl-m-nikotin*, *Benzoylchloridnikotin* und *Benzoyl-m-nikotin*, sowie die Darst. dieser Ausgangsprodd. werden beschrieben; ferner die Darst. des HCl-, Pt-, Au- und pikrinsauren Salzes, wie auch des Au-Salzes des Nikotins. Das m-Nikotin sd. bei 275° (unkorr.) und ist mit H_2O-Dämpfen weniger flüchtig, wie Nikotin. Das durch Reduktion (mit SO_2) des Dibromcotininperbromids erhaltene m-Nikotinbromid, $C_{10}H_{14}Br_2.2HBr$, spaltet mit verd. NaOH-Lauge 1 Mol. HBr ab und geht in *Monobrom-m-nikotin*, $C_{10}H_{13}BrN_2$, ein nicht destillierbares Öl, über; Pikrat, F. 190° (zers.). An dieser Stelle kritisiert Vf. in einer Fufsnote eine Arbeit von OLIVERI über die Einwirkung von Br auf Nikotin (**95.** I. 750). Erhitzt man m-Nikotin mit h. $Ba(OH)_2$-W. auf 170° 10—12 Stdn., so zerfällt es in Methylamin u. ein dem Distyrol vergleichbares *Pyridinderivat*, $C_{18}H_{18}N_2$ (?). Nikotin wird unter gleichen Bedingungen nicht angegriffen. — **Brühl** hat das Brechungsvermögen des

m-Nikotins neben dem des Nikotins untersucht; die physikalischen Befunde bestätigen die PINNER'schen Formeln, insbesondere die Ggw. einer Äthylenbindung in der Seitenkette des m-Nikotins. — Die Verss., welche **Ringhardtz** auf Veranlassung von Prof. FALCK mit m-Nikotin an Tieren angestellt hat, ergeben, dafs die physiologische Wirkung des m-Nikotins qualitativ der des Nikotins gleich ist, quantitativ dagegen erheblich geringer ($^1/_6$) ist. — Zersetzung des Oxynikotins. Beim Stehen von Nikotin mit H_2O_2 bildet sich das *Oxynikotin*, $C_{10}H_{14}N_2O$, welches ein Aldehyd ist und *Nikotal* (Formel I.) genannt wird. Dieser Aldehyd ist leicht ers. und geht mit verd. HCl in eine isomere Verb. des Pseudonikotinoxyds über, welche als ein Alkohol aufzufassen ist und *Nikotol* (Formel II.) genannt wird. Dieselbe

I.

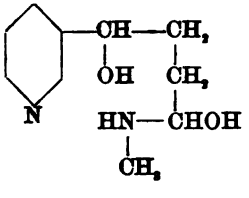


II.

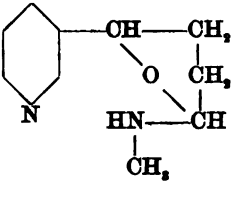


Umwandlung erleidet das Nikotal auch durch Erhitzen mit Barytwasser auf 140°; das entstandene Nikotol addiert jedoch zum Teil sofort unter Wiederaufspaltung des Ringes H_2O und bildet eine Verb. $C_{10}H_{16}N_2O_2$ (Formel III.), welche bei der Dest. im Vakuum (165°) ein drittes Isomeres, das *Nikoton*, $C_{10}H_{14}N_2O$ (Formel IV.) bildet.

III.



IV.



Letzteres ist ein farbloses, stark basisches Öl, ll. in reinem W., K. 253°; Pikrat, F. 184°. Weder Nikotal, noch Nikoton geben eine Benzoylverb., oder ein Jodmethylat. — Das *Cotinin*, $C_{10}H_{12}N_2O$, giebt bei der Reduktion mit Na in sd. alkoh. Lsg. NH_3 und eine sirupartige *Base* $C_{10}H_{18}N_2O$, welche keine kryst. Salze bildete. Aus *Oktohydronikotin* wurde durch Br das *Perbromid*, $C_{10}H_{22}N_2.2HBr_3$, dargestellt. (Arch. der Pharm. **233**. 572—612. 1/11. [Juli.] Berlin.) v. SODEN.

A. Dastre und **N. Floresco**, *Verflüssigung der Gelatine. Verdauung der Gelatine mittels Salzlösung.* Die verschiedenen Umstände der Verwandlung der Gelatine in Gallerte (Temperatur, Dauer, Konsistenzgrad, Schmelztemperatur) haben Vff. eingehend unters., können über ihre Resultate aber nicht in Kürze berichten. — Unter gewissen Bedingungen, von denen einige bereits früher mitgeteilt sind, verliert die Gelatine die charakteristische Eigenschaft, beim Abkühlen in Gallerte verwandelt zu werden, es findet Verflüssigung statt. Die hauptsächlichsten Bedingungen sind: Langandauernde oder wiederholte Einw. von sd. W., vorübergehende Einw. von W. bei sehr hoher Temperatur, Einw. von Salzlsgg., Magen- und Pankreasverdauung, Einw. „verflüssigender" Mikroben.

1. Die Gallertebildung beginnt bei 0,75%igen Lsgg. von Gelatine sich zu zeigen. — Bei der Verflüssigung findet Verwandlung der Gelatine in einen verwandten Stoff, „die Gelatose", statt. Die Gelatose ist dadurch charakterisiert, dafs sie nicht in

Gallerte verwandelt werden kann, durch NaCl nicht gefällt wird, und daſs sie durch Aufnahme von W. aus der Gelatine gebildet wird. Die Gelatose wird je nach den Umständen in mehr oder weniger groſsen Mengen gebildet. Wenn die Eigenschaft, Gallerte zu bilden, vollständig verloren gegangen ist, so ist fast die ganze Menge der Gelatine in Gelatose übergegangen. — 2. Bei Kulturen mit verflüssigenden Mikroben wird die Gelatine sofort in Gelatose verwandelt. — 3. Wenn die Gelatine eine genügende Zeit lang mit Lsgg. von neutralen Salzen, z. B. Alkalijodiden u. -chloriden, in Berührung ist, so findet fast vollständige Umwandlung in Gelatose statt. Mit anderen Salzen, z. B. Fluoriden, erfolgt die Umwandlung nur zum Teil. Der Grad der Umwandlung hängt von der Menge der Salze ab. Diese Umwandlung ist in ihren Resultaten mit den ersten Phasen der Magen- und Pankreasverdauung identisch und wird daher von Vff. als Verdauung mittels Salzlsg. (digestion saline) bezeichnet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 615—17. [28/10.*].) HESSE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

G. Rivière und **Bailhache**, *Versuche zur Fabrikation von reinem Äthylalkohol durch Gärung aus Asphodelus ramosus und Scilla maritima mit Hilfe reiner, kultivierter Weinhefen.* Aus den beiden obigen Produkten war bisher nur ein A. mit schlechtem Geruch erhalten worden. Unter Anwendung ihres früheren Verf. gelang es, mit reiner Weinhefe einen A. von angenehmem Boukett zu gewinnen. Weinhefen von weiſsem Burgunderwein wurden in die Flüssigkeiten gesät, welche durch Auslaugen der zerschnittenen Wurzeln und Verzuckern der Laugen mit 2%iger H_2SO_4 erhalten worden waren. Nach vier oder fünf Tagen war die Gärung beendigt, bei der Destillation wurde 50—55-grädiger A. von reinem, gutem Geruch u. Geschmack gewonnen. Der aus Scilla maritima dargestellte A. war weniger fein, als der aus Asphodelus ramosus. Bei der chemischen Unters. wurde dieser Befund dadurch bestätigt, daſs in dem A. aus Scilla maritima ein gröſserer Aldehydgehalt konstatiert werden konnte. Höhere Alkohole waren nur in schwachen Spuren nachweisbar. Beide Prodd. waren frei von Furfurol. Da die beiden Pflanzen reichlich in Algier und Tunis wild wachsen, so könnte die Darst. reinen Alkohols mittels reiner Hefen aus denselben zur Einrichtung einer neuen Industrie Veranlassung geben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 659—62. [4/11.*].) HESSE.

Ferdinand Blumenthal, *Über den Einfluſs des Alkalis auf den Stoffwechsel der Mikroben.* Die Verss. wurden einmal mit Gemengen von Bakterien (direkte Fäulnis der Fll.), als auch mit einer Reinkultur von Bacterium coli bei verschiedener Alkalität der Fll. angestellt; Rücksicht wurde genommen auf die Bildung von H_2S, Methylmerkaptan, NH_3, Indol, Phenol, die flücht. u. nicht flüchtigen SS. Zugleich sollte durch die Bestimmung der nicht gel. Eiweiſskörper ein Maſsstab für die Intensität der Zers. unter dem Einfluſs des Alkalis gewonnen werden. Die Verss. mit faulendem Rindfleisch u. Fibrin ergaben, daſs mit fallendem Alkaligehalt die Merkaptanproduktion wächst. Das Fibrin lieferte eine Ausbeute an Methylmerkaptan, wie sie höher von Eiweiſskörpern nur noch bei der Kalischmelze von LIEBIG's Fleischextrakt durch RUBNER (**93**. II. 536; **94**. I. 30) erhalten wurde. Ebenso zeigte sich dabei, daſs die H_2S-Bildung von dem Alkaligehalte abhängt, ein Zuviel von letzterem kann dieselbe völlig hindern. Der bisher gewohnheitsmäſsig angewandte Alkalizusatz zu den Fäulnismischungen ist Schuld daran, daſs nie bei der Fibrinfäulnis mit Sicherheit Merkaptan nachgewiesen werden konnte. 22,7% des Fibrinschwefels ist vom Vf. als Merkaptan wiedergefunden worden. Die von SIEBER und SCHOUBENKO gefundene Thatsache ist somit bestätigt. In bezug auf die Menge des gebildeten Phenols

konnte kein Einfluſs des Alkalis konstatiert werden; die Indolbildung steht, wie schon E. u. H. SALKOWSKI vermuteten, entschieden unter dem Einfluſs des Alkalis, indem, wie bei der Merkaptanbildung, bei einem geringen Alkalizusatz die Indolbildung reichlicher als bei einem starken Zusatz zu sein scheint. Umgekehrt ist die Säureproduktion gröſser, je mehr Alkali vorhanden ist. Schlieſslich fand sich noch, daſs man aus der Intensität der Eiweiſszers. allein nicht schlieſsen kann auf die Menge der einzelnen gebildeten Stoffwechselprodd., und daſs trotz gleicher Intensität der Zers. die Menge der einzelnen gebildeten Stoffwechselprodd. der Fäulniserreger erheblich schwankt, u. zwar unter dem Einflusse des Alkaligehaltes des Zersetzungsmaterials.

Mit Bacterium coli in Peptonlsgg. angestellte Verss. ergaben gleichfalls eine Abhängigkeit von der Menge des anwesenden Alkalis. In der durch dasselbe Bacterium zersetzten Milch wurde weder Merkaptan, noch H_2S, noch Indol u. Phenol gefunden; dagegen konnte A. und mit Wahrscheinlichkeit Aldehyd nachgewiesen werden. Sehr stark war die Säurebildung. Je nach dem Alkaligehalte wurden aus 500 ccm Milch durch Bact. coli zwischen 0,38—0,57 g Bernsteins. abgespalten; dagegen wurden weder bei der spontanen Zers. der Milch, noch bei derjenigen durch Bact. coli Milchs. gefunden. Die beste Ausbeute an Bernsteins. wurde mit neutraler oder schwach alkal. Milch erhalten.

Vf. schlieſst seine Abhandlung mit den Sätzen, daſs bei Mischkulturen sowohl, als auch bei Reinkulturen die Bildung der einzelnen chemisch nachweisbaren Stoffwechselprodd. abhängig vom Alkaligehalte des Zersetzungsmaterials ist; dabei ist die Intensität der Zers. entweder gar nicht oder nur wenig davon abhängig. Die Verflüssigung der Gelatine ist abhängig vom Alkaligehalte derselben, und die Bildung der für die Bakterien selbst schädlichen Prodd. von dem Alkaleszenzgrade der Kulturen. Vf. nimmt es als sehr wahrscheinlich an, daſs auch die Toxinbildung der Mikroben unter dem Einflusse des Alkali steht. (Z. klin. Med. **28**. 222—55. Berlin. Chem. Lab. d. Pathol. Inst.) PROSKAUER.

C. H. H Spronck, *Über die Bedingungen, von denen die Produktion des Toxins in Diphtheriekulturen abhängt.* Seit der Entdeckung der Serumtherapie nimmt die Darst. der Stoffwechselprodd. der Bakterien nicht allein das wissenschaftliche, sondern auch das praktische Interesse in Anspruch; die Ursachen zu ermitteln, warum die Bakterien mitunter gehindert werden, Toxine zu erzeugen, ist eine der wichtigsten Aufgaben der Bakteriologie. Besonders gilt dies für den Diphtheriebacillus, der sehr häufig, obwohl unter den nämlichen Verhältnissen gezüchtet, bald Gifte erzeugt, bald ganz ungiftige Kulturflüssigkeiten liefert. Verss., die Vf. in Gemeinschaft mit VAN FURENHOUT angestellt hat, lieſsen erkennen, daſs die Ggw. von Spuren Glucose in der Nährbouillon auf die Produktion von Giften von groſsem Einflusse ist. Zur Züchtung der Diphtheriebacillen wenden dieselben einfache Medizinfläschchen (500 ccm Inhalt) an, in welche die Nährlsgg. ca. 15 cm hoch eingefüllt ist; letztere waren in der nämlichen Weise aus verschiedenen Fleischsorten mit 2% Pepton = WITTE, und mit Soda gleich alk. gemacht — bereitet. Während des Wachstums der Bacillen kann man leicht drei Typen unterscheiden: A. Die Rk. der Bouillon wird sauer, wodurch die Entw. der Diphtheriebacillen sich verlangsamt; sie fallen zu Boden, die Fl. klärt sich. Während der Periode, in der die saure Rk. herrscht, ist Toxin nicht vorhanden. — Typus B. Die Bouillon nimmt keine saure Rk. an, sondern wird alk.; in diesem Falle enthält die Fl. das Diphtherietoxin, uud zwar tötet $^1/_{10}$ ccm davon ein 500 g schweres Meerschweinchen in 48 Stdn. — Typus C. Am Ende von wenigen Tagen wird die alk. Kulturflüssigkeit wieder sauer. Hierbei geht die Giftproduktion wieder zurück. Die saure Rk. tritt ein, sobald man frisches und an Glykose reiches Fleisch zur Darst. der Bouillon verwendet; der Typus C. tritt bei der aus altem

Fleisch bereiteten Bouillon ein, die wenig Glykose enthält. Sobald endlich Fleisch, welches bereits geringen Fäulnisgeruch zeigt, zur Bouillonbereitung gedient hat, entwickelt sich der für die Toxinerzeugung günstigste Wachstumsvorgang der Bacillen (Typus B.). Diese drei Vorgänge lassen sich experimentell verfolgen, so daſs Vf. bei der Züchtung der Diphtheriebacillen jeden die Materialien etwa verunreinigenden Gehalt an Glykose ausschlieſst. Vf. zieht Rindfleisch dem Kalbfleisch vor und rät von dem Pferdefleisch ab. Fleischextrakte geben ebenfalls günstige Resultate, sobald sie glucosefrei sind. (Ann. Inst. Pasteur **9**. 758—65. [1/9.] Utrecht.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

P. Woltering u. **A. Sassen**, *Über die Reinigung von eisenhaltigem Grundwasser.* In eisenoxydulhaltigem Grundwasser entwickeln sich alsbald Kolonien von Crenothrix Polyspora, welche Ausscheidung von Eisenoxyd veranlassen und damit das Wasser trübe u. für Genuſszwecke unbrauchbar machen. Die erste Bedingung, um ein gutes Trinkwasser zu gewinnen, ist daher die Entfernung des Eisens. Dieselbe zerfällt in 2 Operationen, das Ausfällen und das Filtrieren. Das Ausfällen geschieht in einem Koksturm, in welchen das W. als feiner Sprühregen eintritt. Durch die mitgerissene Luft wird das Eisenoxydul zu Oxyd oxydiert, u. durch die Oberflächenwirkung des Koks wird die Ausscheidung desselben in flockiger, filtrierbarer Form beschleunigt. Von dem Koksturm gelangt das W. zunächst in ein Klärbassin und dann in die eigentliche Filtriervorrichtung. Dieselbe besteht aus flachen, vertikal stehenden Filterkammern aus schwachgebranntem porösen Material, bestehend aus Sand und einem nicht alk. Bindemittel. Die Filtration geschieht von auſsen nach innen. Haben sich die Auſsenwände dieser Kammern mit Eisenschlick zugesetzt, so wird kurze Zeit von innen nach auſsen W. hindurch gepreſst. Sie erlangen dadurch ihre frühere Durchlässigkeit wieder. Die Einrichtung bewährte sich im Groſsen. (Nederl. Tijdsch. Pharm. **7**. 304—19.) MUHLERT.

V. Omeliansky, *Über die Gärung der Cellulose.* Der Bacillus amylobacter, den man als das charakteristische Ferment der Cellulose betrachtet, ist nach Unterss. des Vf.'s eine Kollektivart, unter dem Namen desselben wird eine groſse Anzahl Fermente vereinigt. Zur Isolierung des spezifischen Fermentes hat Vf. das Verf. von WINOGRADSKY angewandt. Eine Lsg. von Kaliumphosphat, Magnesiumphosphat u. Ammoniumsulfat wurde mit schwedischem Papier und Kreide versetzt, in diese Lsg. etwas Nevaschlamm eingeführt und die Gefäſse unter Luftabschluſs auf eine konstante Temperatur von 30—35° gehalten. Bald entwickelte sich eine Gärung, die Papierstreifen wurden gelblich, durchscheinend und gelatinös, verschwanden endlich ganz und hinterlieſsen nur einen geringen Rückstand. Gleichzeitig wurde die zugesetzte Kreide gelöst. Durch methodische Wiederholung dieser Verss. wurde das gesuchte Ferment bald gefunden. Es befand sich wesentlich auf dem Papier, besonders wenn dasselbe sich im Stadium vorgeschrittener Zers. befindet. Er ist ein auſserordentlich zarter, dünner Bacillus, der im reinen Zustande erst nach langer, sorgfältiger Arbeit gewonnen werden konnte. Hierzu muſste die Aussaat mehrmals auf 90° erhitzt u. anaërobe Kulturen auf Kartoffelscheiben gemacht werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 653—55. [4/11.*] Labor. von WINOGRADSKY. Institut für Experimentalmedizin. Petersburg.) HESSE.

R. Hefelmann, *Über die Analyse und die Zusammensetzung von Fleischkonserven.* Es werden eine Anzahl Analysen der Fleischkonserven aus der bekannten Fabrik von NAUMANN, Dresden-Plauen, angeführt, welche zeigen, daſs, den heutigen medizinischen Anforderungen entsprechend, der Eiweiſsgehalt derselben von ca. 14% auf

19% gestiegen, dagegen der Fettgehalt von 15—20% auf durchschnittlich 10% gesunken ist. Analyse. Behufs Erlangung einer wichtigen Durchschnittsprobe werden 1—2 Büchsen mit Fleischkonserve in den Falltrichter einer Fleischhackmaschine entleert; nach dreimaliger Passage der Hackmaschine und innigem Verreiben der gemahlenen wurstartigen Masse ist dieselbe für die Unters. homogen genug. Die Bestimmung der Trockensubstanz geschieht in flachen Porzellanschälchen mit je 5 bis 7 g Substanz, welche anfangs ca. eine Stunde auf dem Wasserbade unter Umrühren mit einem Glasstab, bis die M. hart geworden, dann weiter bei 100° bis zum konstanten Gewicht (ca. 5 Stdn.) getrocknet werden. Der Fettgehalt wird entweder an der Trockensubstanz im SOXHLET'schen Extraktor oder an der gemahlenen feuchten Konserve durch die HCl-Methode (**94**. I. 1101), welche rascher zum Ziele führt und auf SCHMID's Prinzip der Milchfettbestimmung beruht, ermittelt. Eiweifs. 1 g gemahlene feuchte Konserve wird mit 0,03 ccm Hg und 25 ccm konz. H_2SO_4 $^3/_4$ Stde. zum Sd. erhitzt (KJELDAHL); zur Zers. der Merkurammoniumverb. wird 1 g N-freier Zinkstaub verwendet. Vorgelegt werden 15 ccm $^1/_2$N.-H_2SO_4 und zurücktitriert wird mit ca. gleich starker KOH-Lauge; Indikator Methylorange. Asche. In einer Pt-Schale werden 4—5 g feuchte gemahlene Konserve auf dem Wasserbade eingetrocknet und der Rückstand mit kleiner Bunsenflamme verkohlt; die fein zerriebene Kohle wird mit sd. Wasser ausgelaugt, abfiltriert, gewaschen, mit dem Filter getrocknet und in Pt-Schale verascht; hierzu setzt man das Filtrat, verdampft zur Trockne, trocknet den Rückstand bei 130° $^1/_2$ Stunde und verascht mit kleiner Flamme. Behufs H_3PO_4-Bestimmung wird die Asche mit kaltem, HNO_3-haltigem W. in eine Porzellanschale gespült u. mit etwas HNO_3-Zusatz zur Trockne verdampft. Der in 40 ccm W. gel. und mit 10 ccm essigsaurer Ammonacetatlösung versetzte Rückstand wird unter schwachem Sieden so lange mit Uranacetatlösung (1 ccm = 0,005 g P_2O_5) versetzt, bis eine Tüpfelprobe frisch bereitete konz. Ferrocyankaliumlsg. sofort rötet. Zur Bestimmung des Säuregrades werden ca. 2 g fein verriebene Trockensubstanz mit 50 ccm neutralem Ä. kräftig durchgeschüttelt u. darauf 25 ccm der fast klaren Ätherfettlsg. (nach zweistündigem Absitzen) mit alkoh. $^1/_{10}$N.-KOH-Lauge unter Zusatz von einigen Tropfen Phenolphtaleïnlsg. bis zur Rosafärbung titriert. Eine derartige doppelt ausgeführte Analyse dauert $1^1/_2$ Tag. (Pharm. Centr.-H. **36**. 652—55. 14/11. [30/10.] Dresden. Öff. chem. Lab. des Vfs.) v. SODEN.

H. Schelenz, *Neue Reisverfälschung.* Vf. ist der Ansicht, dafs das neuerdings beobachtete „Polieren" des Reises mit Paraffinöl oder Rüböl zwecks Herstellung von glasigen Reissorten zu den Verfälschungen zu rechnen ist, da dasselbe wahrscheinlich den Zweck hat, minderwertige Reissorten in höher bewertete überzuführen. Diese Manipulation wird beim Getreide seit langen Jahren ausgeübt. Campher rotiert auf mit geöltem Getreide geschüttelten W. nicht, ein Rüböllüberzug verrät sich bald durch ranzigen Geruch. (Pharm. Centr.-H. **36**. 641—42. 7/11. Cassel.) v. SODEN.

Wolff, *Zum Ölen des Getreides.* Vf. teilt mit bezug auf den Artikel: „Über neue Reisverfälschung" (vergl. vorst. Ref.), folgendes von Prof. **Himly** schon 1877 veröffentlichtes und empfohlenes Verf. zum Nachweis des stattgefundenen Ölens mit. Der zu unters. Weizen wird in einem kleinen Gläschen, welches völlig rein u. trocken sein mufs, mit einer kleinen Menge des zum Bedrucken der Etiketten angewendeten feinst gemahlenen Bronzepulvers geschüttelt. Der Weizen wird dann auf trockenes Filtrierpapier geschüttet u. damit gerieben; ist derselbe geölt, so vergoldet er sich schön, im entgegengesetzten Falle reibt sich das Bronzepulver wieder ab. (Pharm. Centr.-H. **36**. 655—56. 14/11. Blankenese.) v. SODEN.

A. Zega und **M. Bajić**, *Katschkawalj.* Unter dem Namen Katschkawalj wird in Serbien in flachen, runden Broten von ca. 3 kg Gewicht ein Schafkäse erzeugt,

der sich in allen Balkanstaaten grofser Verbreitung erfreut. Die Bereitung desselben sei hier übergegangen.

Vff. führen folgende Analysen an:

Katschkawalj-Sorte:	Wasser. Prozente	Fett. Prozente	Stickstoffsubstanz. Prozente	Asche. Prozente	Milchzucker etc. Prozente	Kochsalz. Prozente
Die geeuchtesten Marken. Bessere Sorte von Pirot .	31,21	32,24	26,63	7,77	2,15	4,96
„ „ „ „ .	32,06	33,96	24,40	5,48	4,10	3,12
Geringere Sorte von Pirot	37,23	29,51	23,50	5,83	3,93	2,67
„ „ „ „	37,01	29,64	21,66	6,51	5,18	3,58
Mittel	34,61	31,71	24,42	6,40	2,86	3,83
Katschkawalj von Vranja.	32,69	33,85	24,75	7,12	1,59	4,82
Katschkawalj von Kopaunik. . . .	36,62	30,58	24,68	7,208	0,81	4,03
Mittel aus zehn Analysen verschiedener Sorten	35,72	31,00	24,24	6,28	2,74	4,01

und 0,902% CaO, 0,082% MgO, 0,771% P_2O_5, 0,142% K_2O.

(Chem.-Ztg. **19**. 1920. 23/10. Belgrad. Staatslabor.) MEYER.

Medizinische Chemie.

K. Hirsch u. M. Edel, *Über eine Phenylhydroxylaminvergiftung beim Menschen.* Bei der Darst. von $C_6H_5N(OH)H_2$ durch Reduktion von $C_6H_5NO_2$ in alkoh. Lsg. zerbrach nach beendeter Reduktion der Kolben, u. sein Inhalt ergofs sich über den Unterleib u. die Oberschenkel eines Studenten. Ohne dafs eine Anätzung der Haut stattgefunden hatte, zeigten sich nach 20 Minuten heftige Vergiftungserscheinungen; die Haut zeigte Leichenfarbe, der Puls war fast unfühlbar. Die Vergiftung wurde erst durch Venäsektion, Ablassung von 300 ccm Blut (dasselbe hatte schwarzbraune Farbe) u. Injektion von 1 l einer Lsg., die 0,3% NaCl und 0,4% Soda enthielt, gehoben. (Berl. Klinische Wochenschr. **1895**. 41—42; Apoth.-Ztg. **10**. 747. 23/10.)
v. SODEN.

W. Schild, *Sechs Fälle von Nitrobenzolvergiftung.* $C_6H_5NO_2$ wird in der Magdeburger Gegend vielfach als Abortivmittel gebraucht. Vergiftungssymptome sind Kopfschmerz, Schwindel, Erbrechen, Cyanose, Dispnoe, Pupillenstarre, Trismus etc. Als Gegenmittel kommen in erster Linie Magenausspülung, ev. künstliche Respiration, ferner Reizmittel u., bei tiefem Sopor u. Atmungsstörungen, ein Bad mit kalten Übergiefsungen in Frage. (Aus dem Magdeburger Krankenhause. Apoth.-Ztg. **10**. 747. 23/10.)
v. SODEN.

Maass, *Pharmakodynamische und klinische Untersuchungen über die Wirkungsweise des Analgens und seines Spaltungsproduktes, des Methoxyamidochinolins.* Die charakteristischen Rkk. für den Beweis der Spaltungsprodd. des Analgens (**91**. II. 490; **92**. II. 45. 584; **93**. I. 32. 659; II. 454) im Harn, nämlich des Äthoxyamidochinolins und der Benzoës., sind nach VIS: 1. Zum Harn wird Sodalsg. zugesetzt, wodurch die rote Färbung des Harns, hervorgebracht durch die Verb. des Chinolinderivates mit der Harns., in Gelb umschlägt; Chlorkalklsg. erzeugt in dieser Lsg.

eine lichtrosenrote Färbung, die nach und nach verschwindet. — 2. Man säuert den Harn mit HCl an, worauf die Farbe heller wird, und setzt Eis und Natriumnitrit hinzu, wodurch die Fl. sich hellgelb färbt; beim Versetzen mit einer alk. Salzlsg. tritt dunkelkirschrote Farbe ein. Ist das Amidoprod. im Harn in so geringer Menge vorhanden, daſs der Harn kaum rötlich aussieht, so wird derselbe durch Zusatz von 10% Essigs. intensiv rot gefärbt (SCHOLKOW, Diss. 1893. Freiburg i. B.).

Nach Vf. ist das Analgen kein indifferentes Mittel, vielmehr wird bei entsprechenden Dosen nicht nur die Temperatur, sondern auch das Zirkulations- und Nervensystem, sowie das Blut nicht unwesentlich beeinfluſst. Hieraus ergiebt sich, daſs man bei der Verabreichung an Menschen mit der Dosierung vorsichtig sein muſs, zumal da bei manchen Patienten bereits nachteilige Wirkungen beobachtet worden sind, sobald mit der Tagesdosis zu hoch gestiegen u. das Mittel zu lange fortgegeben wurde. Die bei Säugetieren und Fröschen eintretenden Störungen lassen auf eine direkte Beeinflussung der Zentralorgane schlieſsen; das Mittel wirkt auch auf die peripheren Nerven. Die tödliche Dosis läſst sich auf etwa 3 g pro Kilogramm Tier berechnen. Bei längerer Anwendung wirkte das Analgen ungünstig auf den Ernährungszustand und das Allgemeinbefinden der Versuchstiere ein. Aufser der sich allmählich zeigenden Verminderung der Reflexerregbarkeit trat Hypalegsie, Mattigkeit und Abmagerung auf. Diese Symptome müssen vor einem allzulangen Fortgebrauch des Analgens warnen.

Das Analgen ist im stande, die Körpertemperatur prompt herabzusetzen u. die Fiebersymptome direkt zu bekämpfen. Hierher gehört aufserdem die Verminderung des Eiweiſszerfalles im Organismus, was sich durch die Abnahme des N-Gehaltes im ausgeschiedenen Analgenharn gegenüber dem Normalharn dokumentierte. Hand in Hand damit geht die vielfach zu beobachtende Verminderung der Harntagesmenge u. die Abnahme des Gesamtharns. Hierzu kommt die Herabsetzung des Blutdrucks, sowie die Fähigkeit des Mittels, auf verschiedene pathogene Organismen einen entwicklungshemmenden Einfluſs auszuüben oder dieselben gar zu vernichten. Diese antizymotische Kraft besitzt das Spaltungsprod. des Analgens schon in ganz geringen Konzentrationen (1%ige Lsgg.), jedoch ist es nicht im stande, diese Eigenschaften für sämtliche Mikroorganismen zur Geltung zu bringen. Es folgen Angaben über die klinische Verwendbarkeit des Analgens. (Z. klin. Med. **28**. 139—75. Freiburg i. B.)

PROSKAUER.

A. Spengler, *Das p-Chlorphenol als lokales Heilmittel für Kehlkopftuberkulose und als Desinfiziens für Tuberkelbacillen und tuberkulösen Auswurf.* Das p-Chlorphenol in glycerinhaltigen Lsgg., bei einem Gehalt derselben von 10% oder in reinem Zustande begrenzt das Umsichgreifen tieferer oder oberflächlicher tuberkulöser Ulcerationen, ohne daſs man reizende Nebenwirkk. beobachtet; es wirkt ferner bei allen tuberkulösen Affektionen anästhesierend. Die Anästhesie hält einige Tage an, im Gegensatz zur kurzen Dauer der Cocaïnwirk. — 2%ige wss. Lsgg. von p-Chlorphenol töteten Reinkulturen von Tuberkelbacillen nach 5 Min. langer Einw., tuberkulöse Sputa sind jedoch schwerer damit zu desinfizieren, da die Desinfektionslsg. schwierig in die schleimigen Massen eindringt. (Arch. des Sc. biolog. St. Pétersb. **4**. 1—29. St. Petersb.)

PROSKAUER.

A. Wladimirow, *Über die Empfindlichkeit der Tiere gegen das Toxin des Rotzes.* Vf. hat mit verschiedenen Tierspezies Verss. über ihre Empfindlichkeit dem Rotztoxin gegenüber angestellt u. zeigt, daſs dieselbe nicht überall die gleiche ist. (Arch. des Sc. biolog. St. Pétersb. **4**. 30—41. St. Petersburg.)

PROSKAUER.

J. Liakhovetsky, *Über die Erscheinungen, welche die Einverleibung der Milzbrandbacillen auf die Cornea refraktärer und empfindlicher Tiere hervorruft.* Vf. will durch seine Verss. beweisen, daſs es die Phagocytose ist, welche, wie schon METSCHNI-

KOFF annahm, gewisse Tierspezies vor der Milzbranderkrankung schützt u. ihre Immunität gegen die Infektion herbeiführt. (Arch. des Sc. biolog. St. Pétersb. **4**. 42—81. St. Petersburg.) PROSKAUER.

W. Kraïouchkine, *Die Schutzimpfungen gegen die Wut in St. Petersburg.* Jahresbericht über die Präventivbehandlung der Wut nach der PASTEUR'schen Methode für das Jahr 1894. Die Abhandlung liefert eine Statistik über die in Petersburg beobachteten Fälle von Tollwut u. über die Erfolge der Schutzimpfung von Personen, die von wutkranken Tieren gebissen wurden. (Arch. des Sc. biolog. St. Pétersb. **4**. 82—87. St. Petersburg.) PROSKAUER.

Diatropow, *Die Schutzimpfungen gegen Wut in Odessa.* Jahresbericht der bakteriologischen Station in Odessa für das Jahr 1894. Bildet ebenfalls eine Statistik über die in Odessa vorgekommenen Fälle von Tollwut u. über die Impfung der von tollwutigen Tieren gebissenen Menschen. (Arch. des Sc. biolog. St. Pétersb. **4**. 88—94.) PROSKAUER.

A. Kotsovsky, *Studien über die Veränderungen der Zellen während ihres langsamen Absterbens.* Vf. hat bei einer Reihe von Tieren die Veränderungen beobachtet, welche die Zellkörper bei ihrem langsam sich vollziehenden Absterben erleiden. Die Unterss. sind rein biologisch-histologischer Natur. Zu erwähnen ist nur die Abnahme der Färbbarkeit solcher Zellen durch Fuchsin u. diejenige an Fett, das sich in den Kernen und den Zellkörperchen absetzt. (Arch. des Sc. biolog. St. Pétersb. **4**. 95—113.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

H. Schweitzer, *Verfälschung und Surrogate für Arzneimittel.* Dem Vf. war die Kontrolle darüber übertragen, welche Verfälschungen an Stelle von *Phenacetin* in den Handel gebracht würden. Sehr häufig wurde Acetanilid für Phenacetin verkauft, einmal Chininsulfat u. einmal Antipyrin. In anderen Fällen wurden Gemische von Acetanilid mit Zucker, Acetanilid mit Natriumdicarbonat, Acetanilid mit Wismut (? subnitricum, Ref.), Acetanilid mit Phenacetin, Phenacetin mit Zucker, mit Borax und mit Acetanilid und Zucker verkauft. Die erste Prüfung bestand in Feststellung des F. Alle Proben mit F. 134,5° erwiesen sich als reines Phenacetin. Hatte das Pulver einen anderen F., schmolz aber glatt bei einer bestimmten Temperatur, so lag Acetanilid (F. 115°), Antipyrin (F. 113°) oder Chininsulfat vor, welches in seinem Krystallw. schm. Keinen konstanten F. zeigten Gemische von Phenacetin mit Acetanilid. Während die reinen Substanzen bei 134,5, resp. 114° schmelzen, fangen alle Gemische mit 1—95 % Acetanilid bei 92° zu schmelzen an und geben bei 106—134° eine klare Schmelze. Die Temperatur, in welcher klares Schmelzen des Gemisches eintritt, steigt mit dem Gehalt an Phenacetin. Leicht war es, in den Proben, die nicht vollständig schmolzen, die Beimengungen von Zucker oder Salzen festzustellen. (J. Soc. Chem. Ind. **14**. 852—53. 31/10. [7/10.*] New-York Section.) BODLÄNDER.

J. de Groot, *Ferratin und Eisenalbuminat.* Vf. weist auf einige, seine Eisenalbuminatlsg. vom Ferratin unterscheidende Rkk. hin. Charakteristisch für sein Präparat ist, daſs durch Ammoniak u. Schwefelammonium kein Eisen niedergeschlagen wird. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **7**. 328—29. Nov.) MUHLERT.

A. Tschirch, *Untersuchungen über die Sekrete.* 15. **H. Luz**, *Über das Ammoniacum.* I. *Chemischer Teil.* Das von DIETERICH, Helfenberg, bezogene Gummiharz enthielt 69 % ätherlösliches Harz, 22,6 % in W. l. Substanz, 3,5 % in W. unl. Substanz und 4,45 % W. Durch Destillation des Ammoniakgummis mit Wasserdämpfen, bis das übergehende Destillat nicht mehr nach äth. Öl roch, wurde im

Rückstand eine Fl. von stark saurer Rk. erhalten, welche, mit A. versetzt und mit Ä. ausgeschüttelt, nach Verdunstung des Ä. eine geringe Menge gelbroten Harzes lieferte, aus dem mit Na_2CO_3-Lsg. etc. Salicyls., F. 157°, in glänzenden Nadeln isoliert werden konnte. Die äth. Auszüge des Gummis, welche keine Aldehyde enthielten, wurden so lange mit 5%ig. KOH-Lauge ausgeschüttelt, als letztere sich noch gelb färbte; sie gaben nach Abdestillieren des Ä. einen aromatisch riechenden, dicken, braunen Rückstand, welcher nach Behandlung mit H_2O-Dämpfen, um äth. Öl zu entfernen, eine grünbraune, zähfließende Harzmasse bildete. Das aus den wss. Destillaten mit Ä. ausgeschüttelte rotgelbe äth. Öl siedete ca. 155—240°, hatte saure Rk. und war S-frei. Harze. Die äth. Auszüge des Gummis enthielten 2 S-freie Harze, ein sog. „indifferentes" und ein sog. „saures" Harz. Letzteres war durch Ausschütteln des Ätherauszuges mit verd. KOH-Lauge isoliert worden und wurde durch Ansäuern mit HCl ausgefällt. Die sauren Mutterlaugen enthielten Salicyls., Baldrians. und Butters.; das Harz selbst ist *Salicylsäureammoresinotannolester* und konnte durch sehr häufiges Wiederauflösen in 20%ig. Kalilauge, Fällen mit HCl und Waschen mit W. verseift werden. Der Harzalkohol, das *Ammoresinotannol*, $C_{18}H_{29}O_3(OH)$, wurde durch vielfaches Lösen in A. und Ausfällen mit HCl-haltigem W. gereinigt und bildet getrocknet ein braunes, geschmack- und geruchloses Pulver, welches beim Reiben elektrisch wird und in Alkalien, NH_3, Eg., A. und Aceton ll. ist. Das Ammoresinotannol liefert mit HNO_3 Styphninsäure, mit KOH geschmolzen Resorcin und bildet ein *Acetylderivat*, $C_{18}H_{29}O_3.CH_3CO$, und ein *Benzoylderivat*, $C_{18}H_{29}O_3.C_6H_5CO$. Das Gummi wurde aus den Rückständen des Ammoniakharzes, welches im SOXHLET-App. mit A. extrahiert u. entharzt war, gewonnen u. gereinigt. Es enthält ca. 3,5% Asche u. 1,2% CaO u. ist wahrscheinlich als ein dem Gummi arabic. verwandtes, *saures Calciumarabinat* zu betrachten.

II. *Botanischer Teil.* Die Unters. ergab, daß die aus der Droge ausgelesenen Früchte und Stengelteile (Wurzelreste wurden nicht gefunden) von Dorema ammoniacum abstammen. (Arch. d. Pharm. **233**. 540—72. 25/9. 1/11. [12/8.] Bern. Pharm. Univ.-Institut.) v. SODEN.

Frank Moeck, *Die Inkompatibilität einiger neuerer Arzneimittel.* In der Abhandlung werden die in den letzten Jahren in Gebrauch genommenen neueren medizinischen Prodd. mit Bezug auf ihr Aussehen, ihre Löslichkeit und namentlich ihr Verhalten gegen Reagenzien, Alkalien, SS. u. andere, ihre Zus. beeinflussende Chemikalien besprochen. Hierüber ist im Centralblatt schon bei den einzelnen Verbb. selbst (vgl. auch **95**. I. 799 u. 970; **95**. II. 798) berichtet worden. (Bull. of Pharm. **9**. 206; Apoth.-Ztg. **10**. 779—81. 6/11.) v. SODEN.

Eduard Konteschweller, *Über Jodoformin.* Vf. macht darauf aufmerksam, daß das von ihm dargestellte u. von SCHERING in den Handel gebrachte *Urotropin* dem Jodoformin sehr nahe steht, vielleicht sogar mit ihm identisch ist. Es wird durch Versetzen einer alkoh. Lsg. von 30 g Hexamethylentetramin (1 : 14) mit in h. A. gel. CHJ_3, 70 g, als weißer, geruchloser Nd. erhalten, welcher allerdings nur in völlig trockenem Zustande geruchlos ist, indem W. aus ihm schon CHJ_3 abscheidet. (Pharm. Centr.-H. **36**. 651—52. 14/11. Craiova [Rumänien].) v. SODEN.

Biélajew, *Resorcinol* wird durch Zusammenschmelzen gleicher Teile Resorcin mit CHJ_3 bei 104—110° als purpurrote Schmelze, welche erkaltet ein rotbraunes, in Ä. l., in A. u. W. nur teilweise l. Pulver giebt, erhalten. Das Prod. hat weder die ätzende Wirkung des Resorcins, noch den unangenehmen Geruch des CHJ_3 und empfiehlt sich namentlich bei lang andauernden Verbänden und für eiterige, in Zerfall übergegangene Wunden. (Wratsch **1895**. 825; Pharm. Centr.-H. **36**. 659. 14/11.) v. SODEN.

Mineralogische und geologische Chemie.

P. Lebeau, *Über die Analyse des Smaragd.* Der untersuchte Smaragd stammt aus der Gegend von Limoges, bestand aus voluminösen, wenig gefärbten krystallinischen Stücken. In demselben wurden eine Reihe von Elementen, die bisher im Smaragd von Limoges nicht gefunden waren, nachgewiesen, nämlich Mn, Phosphorsäure, Titans. u. Fluor. — 30 kg wurden fein gepulvert u. daraus eine Durchschnittsprobe gewonnen. Das Mineral wurde mit dem 8—10-fachen Gewicht reinem KOH im Silbertiegel zum ruhigen Schmelzen erhitzt, die dann infolge des Mn-Gehaltes grün gefärbte, flüssige M. wird bis zum Festwerden geglüht, mit HCl-haltigem W ausgelaugt und die filtrierte Lsg. auf dem Wasserbade eingedampft. Es war eine vollkommene Zers. eingetreten, als Rückstand wurde nur etwas Ag vom Tiegel erhalten. SiO_2 muſs auf dem Wasserbade oder bei einer etwas hohen Temperatur unl. gemacht werden, bei höherer Temperatur wurde ein Teil wieder löslich. — Zur Bestimmung der Basen wurde die Kiesels. als Fluorsilicium entfernt, durch Behandeln des durch KOH erhaltenen Einwirkungsprodukt mit HF und dann mit H_2SO_4. — Bestimmung von Be und Al wurden nach DEBRAY vorgenommen, die Alkalien durch Einwirkung von gasförm. HF bei Rotglut auf den Smaragd und Aufnehmen der Fluoride in H_2SO_4, Phosphorsäure als Ammoniummolybdat bestimmt. In einigen Smaragdkrystallen findet man dunkle Adern mit rötlichem Reflex. Beim Pulverisieren derselben entwickelt sich Geruch nach Ozon, welches bei Ggw. von Fluor oder eines zersetzlichen Fluorids durch Einw. desselben auf die Luftfeuchtigkeit sich bildet. Vf. wies die Ggw. des Fluors durch Einw. von konz. H_2SO_4 nach, die entwickelten Gase griffen das Glas an. Unter Anwendung des Verfahrens wurde folgende Zus. des Smaragds gefunden:

	I.	II.
Verlust bei Rotglut	1,46	1,41
Kieselsäure	66,06	65,80
Thonerde	16,1	16,40
Beryllerde	14,33	14,21
Eisenoxyd	1,2	0,9
Mn_3O_4	0,13	0,11
Magnesia	0,55	0,61
Kalk	0,17	0,14
Phosphorsäure	0,11	0,09
Alkalien (Sulfate 0,16)	—	—
Titansäure	Spuren	Spuren.

(C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 601—3. [28/10.*] Lab. von MOISSAN. École supérieure de Pharmacie.) HESSE.

W. Kohlmann, *Beobachtungen am Zinnstein.* Vf. beschreibt nach ihren Flächen u. Zwillingsverwachsungen Zinnsteinkrystalle von sehr verschiedenen Fundorten, unter denen als neu hinterindische (Burma und Siam) zu gelten haben. Wegen der Farbe, die vom hellsten Braun bis zum dunkelsten Schwarz schwankt, aber auch rote, gelbe, blaue Töne aufweist, analysierte Vf. einen wachsgelben Krystall von Perak und ihn durch 2 Analysen auf die ihm wahrscheinliche Zus. aus

SnO_2	WO_3	FeO	Summe
99,90	0,11	0,12	100,13,

wonach die gelbe Färbung dem Wolframsäuregehalt zugeschrieben werden könne. (Z. Krystall. **24**. 350—65. 2/4. [Aachen].) HAZARD.

isomorphe Mischungen aus dem idealen Lithiophilit $LiMnPO_4$ mit dem idealen ıylit $LiFePO_4$, welche im reinen Zustande in der Natur nicht vorkommen. Der Triphylit würde 45,5% Eisenoxydul enthalten. Der optischen Unters. wurden worfen drei Vorkommen von Branchville, Conn., mit 4,24, 9,42 und 13,63% ein Vorkommen von Grafton, N. H., mit 26,58% und das Vorkommen von nstein in Bayern mit 35,05% FeO. Die Brechungsindizes nehmen für grünes, s u. rotes Licht regelmäfsig mit dem Eisengehalt zu. Die Ebene der optischen ı ist bei den drei Varietäten von Branchville 001, und der Axenwinkel fällt mit endem Eisengehalt. Das Vorkommen von Grafton hat für grünes Licht die ıebene 001, für rotes Licht die Axenebene 100, und ist für gelbes Licht ıxig. Der Triphylit von Rabenstein hat die Axenebene 100 u. negative Doppelhung, während die Doppelbrechung der anderen Varietäten positiv ist. Extrart man die Kurve der Änderungen des Winkels der optischen Axen bei steigen- Eisengehalt über die eisenreichste Varietät hinaus, so folgt, dafs, noch ehe der ; Triphylit erreicht wird, bei einem bestimmten Eisengehalt die Mischung für es Licht wieder einaxig werden würde, und dafs für reinen Triphylit die Axen- ıe 010 sein müfste. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] **50**. 387—90. November. fields Scient. School.) BODLÄNDER.

S. M. Losanitsch, *Über Milosin, Alexandrolit und Avalit.* Bei der Unters. serer Quantitäten des Minerals Milosin entdeckt Vf., dafs das Mineral ein Geıge blauer u. grüner Bestandteile ist. Das blaue Mineral soll den Namen *Milosin* alten, das grüne wird *Alexandrolit* genannt. Milosin verliert sein W. erst in der hhitze ohne Farbenänderung, ist wl. in kochenden SS., ll. in HF. Nach der ılyse erteilt Vf. dem Mineral die Formel:

$$5[Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O]$$
$$Cr_2O_3.2SiO_2.2H_2O.$$

Alexandrolit verliert sein W. in der Glühhitze unter Braunfärbung, ist wl. in henden SS., ll. in HF und erhält nach der Analyse die Formel:

$$2[Al_2O_3.3SiO_2.2H_2O]$$
$$Cr_2O_3.3SiO_2.2H_2O.$$

Avalit kommt erdig und krystallisiert vor, ist grün gefärbt, verliert sein W. in Glühhitze unter Bräunung, ist unl. in SS., sll. in HF. Die analytischen ılen stimmen mit der Formel:

$$9[Al_2O_3.3SiO_2.H_2O]$$
$$3[Cr_2O_3.3SiO_2.H_2O]$$
$$MgO.2K_2O.3SiO_2.H_2O.$$

Vf. ist der Meinung, dafs Milosin u. Alexandrolit Prodd. der hydratischen Zers. ; Avalits sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2631—35. 11/11. 24/10. Serbische ıademie.) FROMM.

Hj. Sjögren u. **R. Mauzelius**, *Retzian, ein neues Arseniat von den Mofsgruben in Nordmark.* In der Magneteisenerzgrube zu Mofs, zusammen mit den wasserhaltigen, arsensauren Mangansalzen Allactit, Diadelphit, Synadelphit, Hämafibrit etc., findet sich spärlich ein neues, rhombisches Manganarseniat. Seine Krystalle sind -3 mm lang, von nufs- bis schokoladebrauner Farbe. Der Strich ist lichtbraun, e Härte 4, das spez. Gew. 4,15 bei 14,1° C., der Bruch uneben u. muschelig. Vor

[illegible] im Kolben giebt es W. aus und reagiert auf Eisen u. Mangan; [illegible] und vollständig löslich. Die Analyse ergab:

As_2O_5	24,2	MgO	2,7
PbO	0,2	SiO_2	0,5
FeO	1,7	H_2O	8,4
MnO	30,2	Unlöslich . . .	4,3
CaO	19,2	Nicht identifiziert	10,3

Das Krystallsystem ist das rhombische. Das Mineral wurde nach dem schwedischen Naturforscher AUDERS JOHN RETZIAN (1792—1821) genannt. (Bull. Geolog. Inst. of Upsala **1894**. 80; Chem.-Ztg. **19**. Rep. 315.) MEYER.

Hj. Sjögren und **Mauzelius**, *Über die chemische Zusammensetzung der Humitgruppe.* Die Vff. fanden folgende Zahlen: Analyse I. braungelbe, zentimetergroße Krystalle von Humit, II. gelbgrauer Humit, III. ebensolcher graugelber Chondrodit, IV. dunkelbrauner Chondrodit und V. graugelber Klinohumit, alle von Nordmark. Sämtliche Analysen sind Mittel aus mehreren Aufschlüssen.

	I.	II.	III.	IV.	V.
SiO_2	35,44	35,21	34,50	34,05	35,86
TiO_2	0,07	0,07	—	0,13	0,06
Al_2O_3	0,19	0,07	0,16	—	—
Fe_2O_3	0,68	1,06	0,63	0,54	0,30
FeO	10,96	7,93	6,59	10,54	14,25
MnO	1,47	1,69	1,50	1,24	1,19
CaO	0,17	0,11	0,26	—	Spur
MgO	47,22	48,33	51,39	48,30	44,66
K_2O	0,17	0,20	0,16	—	0,15
Na_2O	0,29	0,34	0,20	—	0,29
H_2O	0,18	1,85	1,18	2,30	1,56
F	3,79	4,59	4,76	5,40	4,15

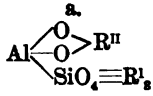
Aus diesen Analysen berechnen sie die Formeln für:

Chondrodit (III. und IV.) $Mg_3[Mg(F.OH)]_2(SiO_4)_2$,
Humit (I. und II.) . . . $Mg_5[Mg(F.OH)]_2(SiO_4)_3$,
Klinohumit (V.) . . . . $Mg_7[Mg(F.OH)]_2(SiO_4)_4$.

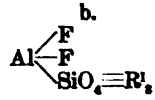
Jedenfalls geht hieraus hervor, daſs die drei Mineralien der Humitgruppe eine zwar ähnliche, aber nicht dieselbe Zus. haben, wie man bis vor kurzem annahm. (Bull. Geolog. Inst. of Upsala **1894**. 65; Chem.-Ztg. **19**. Rep. 315.) MEYER.

F. W. Clarke, *Die Konstitution des Lithionglimmers.* Die von dem Vf. früher (Z. Krystall. **19**. 649) gegebene Theorie der Glimmergruppe gestattet für die Lithionglimmer eine Vereinfachung, indem das Clintonitmolekül a. ersetzt werden kann durch das Molekül b.

a.



b.



resp. auch ein entsprechendes mit Si_3O_8 statt SiO_4. So entspricht der Polylithionit (Z. Krystall. **9**. 251) einer Mischung von 5 Molekülen $AlF_2(Si_3O_8)Li_3$ und 1 Molekül $Al(Si_3O_8)_3(Na_2K)_3$. Die Lepidolithe von Mähren und Maine sind Mischungen aus $AlF_2.Si_3O_8.R_3$ (R wesentlich gleich Li) mit dem Muskovitmolekül $Al_3(SiO_4)_3R_3$, worin

letzteres entweder K_2H oder KH_2. In ähnlicher Weise lassen sich weitere Lithionglimmervorkommnisse chemisch erklären. Im Cookeït ist das Fluor wesentlich durch Hydroxyl ersetzt. Der Lepidolith von Juschakowa steht zwischen den eigentlichen Lepidolithen und den Eisenlithionglimmern Zinnwaldit und Kryophyllit, seine Berechnung ergab 2 Mol. $Al_2(SiO_4)_3K_2H$, 1 Mol. $AlF_2.SiO_4.Al$, 3 Mol. $AlF_2.Si_2O_5.MnLi$ und 6 Mol. $AlF_2.Si_2O_5.Li_2K$. Zinnwaldit und Kryophyllit können in verschiedener Weise aufgefaſst werden, je nachdem das Fe in einem Molekül von der Formel $AlF_2.Si_2O_5.Fe^{II}R^I$ oder in einem Biotitmolekül $Al_2(SiO_4)Fe_2^{II}R^I_2$, angenommen wird. Der Zinnwaldit entspricht am besten $5\,AlF_2.Si_2O_5.FeLi$ und $2\,Al_2(SiO_4)_3K_2$, während der Kryophyllit der Formel:

$$Al_2X_2KH_2 + 2(Al_2X_2Fe_2H_2) + 3(AlF_2.X.K_2) + 4(AlF_2.X.Li_2)$$

folgt, worin H die Säuregruppen SiO_4 und Si_2O_5 im Verhältnis 1 : 3 bedeutet. — Allgemein scheinen hiernach die Lithionglimmer charakterisiert zu sein durch die Gruppen:

$$AlF_2.X.R^I_2, \quad AlF_2.X.R^{II}R^I \text{ und } AlF_2.X.Al,$$

in denen X = SiO_4 oder Si_2O_5, und in welchen F durch OH ersetzt werden kann, wie im Vermiculit. (Bulletin. United States Geological Survey **113**. 22. 1893. [Washington.]; Z. Krystall. **25**. 282—83. 25/10. [Ref. Groth.].) Hazard.

C. A. Mac Mahon, *Zur mikrochemischen Analyse gesteinsbildender Mineralien.* Der Vf. empfiehlt zur Bestimmung der Basen die Überführung derselben in Sulfate, die dann in wässeriger Lsg. (ein Tropfen auf dem Objektträger) durch Eindampfen zum Auskrystallisieren gebracht werden. In einer Tabelle giebt er alsdann die Eigenschaften der 88 in Frage kommenden Sulfate an, um schlieſslich schon bekannte Reaktionen als besonders zuverlässig zu empfehlen oder neue an deren Stelle zu setzen. Von Einzelheiten seien folgende hervorgehoben: Cäsiumchlorid ist kein gutes Reagens auf Al, da es ebenso regulär krystallisiert wie der Cäsiumalaun, geeigneter ist das rhombisch krystallisierende Cäsium- oder Rubidiumsulfat. — Das durch H_2SO_4 gefällte Bariumsulfat zeigt u. Mikr. keine Krystallform, nach Auflösung in h. H_2SO_4 setzen sich beim Abkühlen Krystalle von $H_2BaS_2O_8$ ohne und mit $2H_2O$ ab, die ersteren sind vierseitig und durchsichtig, die letzteren sind groſse, skelettartige, tafelige, rhombische Individuen wie negative Eiskrystalle. Ist das Barium als Sulfat vorhanden, so führt man das durch reduzierendes Glühen gewonnene Sulfid durch HCl in das Chlorid über. — Zum Nachweise des Berylliums im Sulfat ist das Platinbichlorid nicht geeignet, da es wie das Berylliumchloroplatinat tetragonal krystallisiert, ebenso wenig ist das Kaliumoxalat wegen der unsicheren Resultate zu empfehlen. — Typische Gipskrystalle erhält man, wenn man Gipspulver 10—15 Minuten in Wasser kocht und einige Tropfen auf Glas verdampfen läſst. — Als Reagens auf Cer empfiehlt sich Ammoniak, durch dessen Dämpfe einige Tropfen von Cersulfatlsg. opalisieren. — Kaliumnitrit und Eg. fällen aus einer Co-Sulfatlsg. einen schön chromgelben Nd. von $K_6Co_2N_{12} + 3H_2O$, der u. Mikr. aus isotropen Krystallen in vierstrahligen Sternen besteht. — Wird ein Chromsalz durch Glühen mit Kalisalpeter und einem Alkalicarbonat in Alkalichromat übergeführt, in W. gelöst und mit Eg. neutralisiert, so wird die Lsg. durch Ag-Nitrat blutrot und giebt beim Verdampfen Ag_2CrO_4-Krystalle, die nach dem Auswaschen des Kaliumchromats mit Ammoniak gelöst werden können, um dann wieder beim Verdampfen moosartige Krystallgebilde ($Ag_2CrO_4 + 4NH_3$) von starkem Pleochroismus zu liefern. — Cäsiumsulfat giebt mit Zinnchlorid eine Menge regulärer Mikrokrystalle (Oktaeder und sternförmige Skelettkrystalle). — Kaliumsulfat giebt mit Platinchlorid gelbe Krystalle (K_2PtCl_6) (Oktaeder mit oder ohne Dodekaeder etc.), H_2SO_4 im Überschuſs stört. — Setzt man zu Magnesiumsulfatlsg. etwas Salmiak und dann daneben auf dem Glase

zu monoklinem Natriumphosphat einen Tropfen Ammoniak, so bilden sich nach Vereinigung der Lsgg. und Verdampfung Struvitkrystalle. Ähnliche Gebilde werden durch dieselben Reagenzien bei Lithium- und Mangansulfat erzielt. — Für Na wird außer der Flammenreaktion empfohlen: Pulvern im Achatmörser, Glühen im Platintiegel, wieder pulvern, nochmals glühen, HF zusetzen, umrühren, gelinde erhitzen, bis das Pulver gelöst ist; Abkühlen, Wasserzusatz, wieder erhitzen. Dadurch wird das Na und die Kieselsäure in Na_2SiF_6 übergeführt, es entstehen sehr charakteristische sechsseitige Prismen (zuweilen kurz mit flachen Pyramiden, oder länger mit Basisflächen, oder auch Durchkreuzungszwillinge). Dieselbe Reaktion gilt für Kieselsäure. — Strontiumsulfat löst sich wie $BaSO_4$ in h. H_2SO_4 und setzt beim Erkalten Krystalle ab. Aus einer Mischung beider Sulfate fallen Krystalle von beiderlei Gestalt aus, nicht bloſs solche von der Form des $SrSO_4$. — Titandioxyd gibt nach der Auflösung in HF mit Kalisalzen monoklines $K_2TiF_6 + H_2O$ in rektangulären Krystallen, Rhomben und sechsseitigen Prismen; ganz analog verläuft die Rk. mit konz. Lsgg. von Rubidium- und Cäsiumchlorid. Na_2TiF_6 ist isomorph mit dem Si-Salz, so daſs die Rk. bei Gegenwart von Kieselsäure nutzlos ist; wohl aber kann Fluortitanium als Reagens auf Rubidium verwertet werden, letzteres wiederum verhält sich gegen Platinchlorid wie Kalium, Cäsium und Ammonium. — Zirkoniumsulfat giebt mit Kaliumbioxalat beim Verdampfen rektanguläre u. sechsseitige Prismen, die zwischen gekreuzten Nicols dunkel bleiben, während andere tafelig nach einer sechsseitigen Fläche schön blau erscheinen und in dickeren Krystallen am Rande des Tropfens durch Violett in Rot übergehen. Andererseits empfiehlt Vf., Zirkon oder Zirkonsilikate mit wasserfreiem Natriumcarbonat zu schmelzen, die Kieselsäure mit k. W. zu entfernen, den Rückstand in HCl zu lösen, zur Trockne einzudampfen und in mit HCl angesäuertem W. zu lösen. Diese Lsg. enthält nahezu reines Zirkoniumchlorid; das durch Oxalsäure niedergeschlagene Zirkoniumoxalat liefert auch anscheinend tetragonale flächenreichere Krystalle. (Min. Magaz. and Journ. of the Min. Soc. **10**. 79—122. 1893. [London.]; Z. Krystall. **25**. 392—94. 25/10. [Referent Hintze.].) Hazard

A. Liversidge, *Ursprung des Moosgoldes.* Geleitet durch die Beobachtung, daſs durch Erhitzung von goldführendem Arsenkies oder von einem Gemenge von Gold mit Arsenkies Moosgold erhalten wird, sammelte der Vf. Erfahrungen über die Darstellung von Goldarsenid und Goldsulfarsenid und über die Erzeugung von Moosgold. Er meint, daſs die eigentümlichen Formen des Metalls durch die Entstehung einer leicht schmelzbaren Goldarsenverb. verursacht werden, aus der die spiralförmigen Drähte und Fasern durch die kräftige Entw. des As entstehen. Im goldführenden Arsenkies existiert das Metall wahrscheinlich im freien Zustande, aber durch Erhitzung wird Goldarsenid u. dadurch Moosgold erzeugt.

Zustand des Goldes in Quarz- und Calcitgängen. Nach Beobachtungen über in Quarz, Calcit und anderen Gangarten eingesprengtes Gold soll dasselbe wenigstens im Goldquarz nur ausnahmsweise krystallisiert auftreten. Gewöhnlich unregelmäſsige Schüppchen, Körner und Fasern bildend, wird das Metall nur in Hohlräumen oder in weichem Material (Kalkspat, Thon, Serpentin) deutlich krystallisiert gefunden.

Ursprung von Goldklumpen. Vf. stellte Versuche mit verschiedenen Mineralien und anderen Substanzen an, die in eine Lsg. von Goldnatriumchlorid, zusammen mit einem Stück reinen Goldes von bekanntem Gewicht, gebracht wurden; es ergab sich, daſs ein Goldkorn in einer solchen Lsg. sehr leicht wachsen kann, nicht nur in Gegenwart von verschiedenen metallischen Sulfiden, sondern auferdem unter Benutzung von Eisenoxyden, Kohle, Graphit, Sandstein, Granit, Quarz, Thon, Marmor etc. Der Vf. ist auch der Meinung, daſs die meteorischen Wässer wahr-

scheinlich Gold enthalten, er entscheidet sich aber doch dafür, dafs die grofsen Klumpen nicht in situ gewachsen sind, sondern ihren Ursprung meistenteils auf Gängen hatten. Zwischen dem Gold der Gänge und der alluvialen Lager giebt es keinen wesentlichen Unterschied.

Krystallisation des Goldes in hexagonalen Formen. Bei den erwähnten Verss. scheidet sich das Gold gewöhnlich in sechsseitigen Prismen, Tafeln und Sternchen ab, niemals in erkennbaren Formen des regulären Systems. (Nach MIERS sind jene Formen wohl als reguläre, nach einer trigonalen Axe entwickelte anzusehen.) (Journ. Roy. Soc. New South Wales **27**. 287. 299. 303. 343. 1893. [Sydney.]; Z. Krystall. **25**. 290—91. 25/10. [Ref. MIERS.].) HAZARD.

E. Goldsmith, *Notizen über einige Mineralien.* 1. Vf. fafst als *Pimelith* ein weiches, feinglimmeriges Mineral von Radnor, Delaware County, Penns., auf. Es ist apfelgrün, D. 2,596, und wahrscheinlich monoklin. Unter Rücklassung beigemengten Quarzsandes geht I. in Lsg., daraus schliefst Vf. auf die Zus. $SiO_3(Mg.Ni.H_2)$. (Die Analyse stimmt mit anderen Pimelithanalysen nicht gut überein.) — 2. Ein graulichgrünes, faseriges Mineral vom French Creek, Chester Co., Penns., wird zu der als *Asbeferrit* bezeichneten Hornblendevarietät gerechnet, doch ist die Analyse II. wohl nicht als zuverlässig zu betrachten (Eisenoxydulbestimmung!).

	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	NiO	K_2O	Summe
I.	45,93	—	—	34,44	7,69	11,68	99,74
II.	48,45	33,90	11,80	6,23	—	—	100,38.

(Proc. Acad. Nat. Sc. Philadelphia **1893**. 174. [Philadelphia.]; Z. Krystall. **25**. 281 bis 282. 25/10. [Ref. PIRSSON.].) HAZARD.

F. Parmentier, *Über eine Gruppe von Mineralwässern, welche Ammoniak enthalten Die bituminösen Wässer.* Alle Wässer aus der Gegend von Clermont mit bituminösem Geschmack enthalten eine gewisse Menge NH_3. Diese Wässer sind stark mineralhaltig, sehr reich an CO_2 u. enthalten aufser einer geringen Menge Bitumen, welche nur durch Geruch und Geschmack zu konstatieren ist, keine anderen, organ. Stoffe. Der Genufs dieser Wässer hat keine nachteiligen Folgen gehabt. — Vf. giebt folgende Zus. eines W. aus der Quelle Grassion (Temp. 6°) an:

Verdampfungsrückstand (180°)	4,500 g	Magnesia	0,155
Gesamte CO_2	4,870 g	Kali	0,026
HCl	0,075 g	Natron	2,036
H_2SO_4	0,016 g	Lithion	0,001
SiO_2	0,050 g	Thonerde	0,004
Kalk	0,330 g	Ammoniak	0,006

Eisen, Arsen, Nitrate, organische Substanzen = 0.

Bituminöse Substanzen nur am Geruch erkenntlich, werden durch Wasserdampf ohne Rückstand entfernt.

Infolge des überraschend grofsen Gehaltes an NH_3 wurden noch andere Quellen in der Gegend von Clermont untersucht und in drei Quellen ein Gehalt von 0,0010, 0,0002 u. 0,0040 gefunden. Die bekannte Quelle von Puy de la Poix ist wegen ihres hohen NH_3-Gehaltes am bemerkenswertesten. Das filtrierte W. enthielt einen festen Rückstand von 41,7 g pro Liter und 0,0454 g NH_3. — Die Bestimmung der NH_3 geschah mittels NESSLER's Reagens. (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 644—45. [4/11.*].) HESSE.

L. V. Pirsson, *Über einige Phonolithgesteine von Montana.* Es werden zwei Geschiebestücke beschrieben, die wahrscheinlich vom Bear Paw Mountain stammen, deren Anstehen aber nicht bekannt ist. Das eine Stück ist ein *Pseudoleucit-Sodalith-Tinguait.* In einer dichten Grundmasse, die Titanit, Ägirin, Ägirinaugit, Sodalith,

Orthoklas, Nephelin, Flufsspat und Kalkspat enthält, finden sich sehr zahlreiche Krystalle von etwa 1 ccm Durchmesser und der Form des Ikositetraëders. Diese Krystalle bestehen aus *Pseudomorphosen von Orthoklas und Nephelin nach Leucit.* Im Zentrum der Pseudoleucite findet sich ein noch unbekanntes, wahrscheinlich rhombisches Mineral von brauner Farbe, harzigem Glanz und pinakoidaler Spaltbarkeit. Neben den Pseudoleuciten finden sich kleinere weifse Rhombendodekaëder von *Sodalith.* Das andere Geschiebestück ist ein *Quarztinguaitporphyr*, der eine dichte, grüne Grundmasse enthält, in welche Orthoklase eingesprengt sind. Die Grundmasse enthält Hornblende, Ägirinaugit, Ägirin, Albit, Orthoklas und Quarz. Die Stücke sind nicht analysiert worden. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] **50**. 394—99. November, Sheffields Scient.-School.) BODLÄNDER.

Technische Chemie.

Rob. Henriques, *Beiträge zur Kenntnis des Kautschuks.* Vf. hatte beobachtet, **95**. I. 670. 716. 906, dafs gute vulkanisierte Parakautschuke, besonders wenn ihnen der freie Schwefel durch Behandlung mit Aceton entzogen wurde, schon bei 100° recht bedeutende Mengen Sauerstoff aus der Luft absorbieren u. dabei in wesentlich leichter lösliche Oxydationsprodd. übergehen, während unvulkanisierter Kautschuk unter denselben Verhältnissen keine Änderung erlitt. Diese den bisherigen Annahmen widersprechenden Beobachtungen sind von vielen Seiten angezweifelt worden; Vf. hat deshalb seine Resultate nochmals kontrolliert, indem er ein gutes Rohmaterial als solches und in allen einzelnen Stadien seiner Reinigung und Verarbeitung untersuchte. Die so erhaltenen Resultate bestätigen die früheren Angaben durchaus. Es ergab sich in noch schärferer u. überzeugenderer Weise, dafs die Sauerstoffabsorption um so gröfser ist, je gröfser der Gehalt an gebundenem Schwefel ist. Diese Thatsache, zusammengehalten mit derjenigen, dafs unvulkanisierter Parakautschuk überhaupt nicht nennenswert oxydiert wird, schien darauf hinzuweisen, dafs der durch Oxydation aufgenommene Sauerstoff bei den vulkanisierten Kautschuken sich an den Schwefel (vielleicht nach Art der Sulfone) anlagert. Es zeigte sich jedoch in einer Reihe von Verss., dafs das keinesfalls bei allen Parakautschuken der Fall ist. Für die Praxis ergiebt sich die Lehre, dafs die Ggw. nicht zu geringer Mengen überschüssigen Schwefels für die Beständigkeit der Waren, besonders bei höherer Temperatur, von dringender Notwendigkeit ist, u. dafs es sich empfiehlt, besonders dann nicht allzu scharf zu brennen, wenn man mit einem Zusatz von wenig — unter 6% — Schwefel arbeiten will. Bei dem Vulkanisationsprozefs ist die Gegenwart von Luft thunlichst zu vermeiden. Es wird schon aus diesem Grunde das jetzt allgemein übliche Arbeiten mit direktem gespannten Dampf, gegenüber dem früheren im Doppelkessel einen Fortschritt bedeuten, den man dadurch noch besser ausnutzen mag, dafs man den Dampf möglichst luftfrei hält. — Der letzte Teil der Abhandlung richtet sich gegen eine Kritik der früheren Arbeiten des Vfs. durch E. SCHULZE. (Chem.-Ztg. **19**. 1918—20. 23/10.) MEYER.

H. Stockmeier, *Über den Einfluſs des Säuregehaltes von Papier auf dessen Festigkeitseigenschaften.* Ein schlechtes, vorwiegend aus Coniferencellulose, neben Leinen, Baumwolle und 20%ig. Holzschliff bestehendes Papier zeigte am 21/3. 94. 0,0036% SO_2, am 11/5. 95. 0,0018% SO_2 (bestimmt durch Destillation von 100 g Papier im Wasserdampfstrom und Aufsaugen J-KJ-Lsg.). Die Abnahme der Reifslänge betrug binnen 14 Monaten 9,52%, im übrigen indizierten die mechanischen App. keine bemerkenswerten Veränderungen. Da die verschwundene SO_2, wie durch die genaue Analyse beider Proben festgestellt wurde, nicht zu SO_3 oxydiert worden war, so bleibt nur die Möglichkeit übrig, dafs dieselbe zur Hälfte abgedunstet ist.

Lerog hat vor kurzem gezeigt, daſs freie H_2SO_4 im Papier vorkommen kann. Viele Fabriken ersetzen bei der sogen. Halbleimung einen Teil des Aluminiumsulfats durch H_2SO_4, welch' letztere durch Auswaschen nicht vollkommen entfernt wird. (Forsch. Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **2**. 337—39. [3/8.* Bayreuth.] Nürnberg. Lab. Vfs.) Hefelmann.

R. Zaloziecki, *Über Temperatur- u. Lichteinfluſs auf die chemische Reinigung des Petroleums.* Die früher (**95**. I. 404) mitgeteilte Unters. ist von anderen Fachgenossen (vgl. J. Zahler, **95**. I. 669; J. Metzis, **95**. I. 670) günstig beurteilt worden. Vf. teilt in vorliegender Arbeit seine genaueren Versuchsresultate mit. Zur Unters. gelangten: ein normales Petroleumdestillat, ein Öldestillat und ein Crackingöl. Die folgenden Verss. sind mit dem normalen Petroleumdestillat angestellt worden. Die Wirkung der H_2SO_4 ist folgende: 1. Die S. löst Erdölharze, Erdölfarbstoffe, Erdölss. und Schwefelverbb.; — 2. bildet die S. Doppelverbb. mit Basen u. mit ungesättigten KW-stoffen; — 3. polymerisiert sie die ungesättigten KW-stoffe; — 4. bewirkt sie die Bildung von Sulfoss. der aromat. Reihe; — 5. wirkt sie oxydierend auf ungesättigte KW-stoffe u. auf Ringverbb. Letztere Wirkung wird durch das Auftreten von SO_2 bewiesen. — Die in drei Serien angestellten Verss. wurden mit einem Petroleumdestillat aus der Raffinerie des Grafen A. Skrzynsky ausgeführt, welches D^{20}. 0,8148 und nach Engler-Kissling die Zus.: bis 150 : 14, 150—300 : 69, über 300 : 17 Vol.-% hatte. Unter Anwendung von 2% H_2SO_4 von 66° Bé. wurde die Menge des Säureteers, der Ölverlust, Temperaturzunahme, D. u. Farbe des mit 1% 30-grädiger NaOH gewaschenen Öls bestimmt. Aus den Verss. ergab sich, daſs, je niedriger die Temperatur (— 5 bis + 25°), desto besser die Farbe, desto gröſser die Ausbeute des Öles ist. — In der zweiten Versuchsreihe wurde in erweiterten Temperaturgrenzen (0 bis 50°) von 5 zu 5 Graden das Petroleum gereinigt und der Einfluſs der H_2SO_4, soweit er zu konstatieren war, festgestellt. 1 l Petroleumdestillat wurde mit 50 g H_2SO_4 5 Min. lang bei einer bestimmten Temperatur geschüttelt, nach 24 Stdn. das Gewicht des Teers und des Öls ermittelt, im gereinigten Petroleum der Gehalt an S. durch Titrieren, dann nach dem Waschen mit 1% 30-grädiger NaOH u. mit W. die Färbung des Öls bestimmt. Dieselben Verss. wurden dann unter Lichtabschluſs wiederholt. Aus diesen Verss. folgert Vf., daſs bei niederer Temperatur die Reinigung bezüglich der Farbe bei Lichtabschluſs günstiger ist, bei höherer Temperatur (über 30°) umgekehrt. Die bei letzteren Verss. erhaltenen Resultate sind für die Praxis nicht maſsgebend, da das Prod. wegen seiner Farbe nicht mehr verkäuflich ist. Auffallend war bei allen Verss. der geringe Gebrauch an S. Im Durchschnitt wurden bei niederer Temperatur auf 1 l Petroleum nur etwa 5 g S. verbraucht, bei höherer Temperatur ca. 25 g H_2SO_4. — Bei den höheren Temperaturgraden wirkt die H_2SO_4 intensiver auf die Petroleumprodd. ein, so daſs sich W. bildet. Dieses wirkt seinerseits zersetzend auf den zuerst gebildeten Säureteer ein, es scheidet sich Säureasphalt aus, welcher sich dann leicht im gereinigten Petroleum löst. Die eigentlichen Rkk. der H_2SO_4 sind also nicht die Ursache der Färbung des Öls bei höherer Temperatur, sondern sekundäre Vorgänge, welche auf der Zersetzlichkeit des Säureteers beruhen.

Vf. teilt zum Schluſs einige Verss. über den Einfluſs verschieden gefärbten Lichtes mit. Es ergaben sich bedeutende Unterschiede, die gelb und rot belichteten Proben waren am wenigsten gefärbt, grün, blau, violett und weiſs belichtete Proben waren in der angegebenen Reihenfolge zunehmend braun gefärbt. — Die Schlüsse, welche Vf. aus seinen Unterss. für die Praxis zieht, sind: 1. Die Ausführung der Reinigung soll bei niederer Temperatur vorgenommen werden. — 2. Während der Reinigung u. in der Zeit des Teerabsetzens soll Licht durch Anwendung bedeckter Agitatoren ausgeschlossen werden. In den Nachtstunden sollen zur Beleuchtung rot oder gelb gefärbte Kugeln an den Glühlampen verwandt werden. (Chem.-Ztg. **19**. 875—77. 956 bis 958. 11/5. 22/5. Lemberg. Versuchsstation f. Petroleumindustrie.) Hesse.

Rud. Wischin, *Theorie und Praxis der chemischen Reinigung des Petroleum.* Vf. teilt seine Erfahrungen in der Praxis auf diesem Gebiete mit. Er kann Zaloziecki's Behauptung (**95**. I. 404 und vorst. Ref.), dafs je niedriger die Temperatur, desto besser die Reinigung sei, nicht beitreten, wenn er auch in den anderen Punkten ihm beistimmt. Bei der Einw. von Schwefels. auf Petroleum besteht ein Verhältnis zwischen Temperatur und Dauer der Einw., bei welchem der Prozefs am günstigsten verläuft. Rasches Absetzen des Teers ist sehr wichtig. Das in Baku angewandte, von Vf. verteidigte Verf., welches im Zusatz von 1% 30-grädigem NaOH zum Schlufs des Säuerungsprozesses besteht, hat bei manchen Ölen Nachteile und ist nicht für alle Öle anwendbar. Für russische Destillate ist die Methode gut, bei galizischen, ungarischen u. rumänischen Ölen bewährte sie sich in der Praxis des Vf.'s nicht. — Die von verschiedenen Seiten betonte schädliche Einw. der sog. Luftagitation hat Vf. nie bemerken können. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **1895**. Nr. 26. 1—4. 5/10.) Hell.

Rud. Wischin, *Theorie und Praxis der chemischen Reinigung des Petroleum.* (Forts. von vorst. Ref.) Über den von Zaloziecki zuerst beobachteten Einfluſs des Lichtes auf den Säuerungsprozefs hat Vf. eine andere Ansicht als Zaloziecki. Der Grund der Dunkelfärbung liegt lediglich in einer molekularen Umlagerung innerhalb des Säureasphalts. Hierdurch wird der Asphalt in Petroleum ll., während er in H_2SO_4 unl. wird. Vf. begründet seine Meinung durch seine Beobachtungen, die er an natürlichen Lagern von bituminösem Sand machte, besonders aber darauf, daſs Legg. von Bitumen, auf einer Glasplatte in dünner Schicht der Einw. des direkten Lichtes ausgesetzt, keine Gewichtszunahme, also keine Oxydation zeigen, daſs aber das Bitumen in die zweite Modifikation übergegangen ist. Vf. kommt daher zu der Annahme: „In den Mineralöldestillaten sind unter anderen Stoffen auch asphaltartige Substanzen enthalten, welche die Ursache davon bilden, daſs solche Destillate eine dunkle Farbe des Raffinates zur Folge haben, wenn sie während des Säureprozesses dem Lichte ausgesetzt werden.“ Die Einw. des Lichtes beruht jedoch auf sekundären Verbb. der asphaltartigen Körper mit der Schwefels. In dem Asphalt ist nämlich immer Schwefel enthalten, welcher stets chemisch an die lichtempfindlichen Bestandteile des Asphalts gebunden vorkommt. Die Lichtempfindlichkeit scheint daher vom Schwefelgehalt abhängig zu sein, diejenigen Stoffe, welche lichtempfindlich sind, entstehen erst während der Säuerung infolge der Aufnahme von Schwefel. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **1895**. Nr. 27. 2—3. 20/10.) Hell.

J. Alfred Wanklyn und **W. J. Cooper**, *Beobachtungen mit Hilfe des Tonometers.* Der auch in dieser Mitteilung nicht beschriebene App. (vgl. S. 886) wurde dazu benutzt, die Dampfspannungen der aus russischem Petroleum abgeschiedenen „*Kerosene*“ bei 15° zu bestimmen. Die Tension steigt vom Kerosen 23 bis zum Kerosen 13 von 1,2 auf 82 mm Quecksilberdruck. (Chem. News **73**. 199. 25/10.) Bong.

H. Schweitzer, *Zur Verschlechterung des Leuchterdöles.* Im Anschluſs an die Ausführungen von Kissling (S. 667) verteidigt Vf. die Bestimmung des Erstarrungspunktes des Petroleums als wichtiges Kriterium für die Beurteilung des Leuchtwertes. Die Bestimmung des Erstarrungspunktes, welche in Nordamerika fast allgemein von den Konsumenten verlangt wird, ist nicht nur darum von Wert, weil sie einen etwaigen Gehalt an festen Paraffinen in normalen Leuchtölen erkennen läſst, sondern weil sie vor allen Dingen verfälschte Öle, die durch eine geschickte Mischung von Naphta und den letzten schwer siedenden Ölen hergestellt sind, als solche kennzeichnet. Bezüglich des Exportes von Olivenöl konstatiert Vf., daſs dasselbe seit einiger Zeit von Amerika nach Europa ausgeführt wird, und daſs es in kurzer Zeit in gröfseren Mengen auf den europäischen Markt kommen dürfte. (Chem.-Ztg. **45**. 1921. 23/10. New-York.) Meyer.

Bueb, *Benzolcarburation des Leuchtgases.* Es wird über Carburationsverss. in der Gasanstalt zu Dessau berichtet. Mit je 2 g 90%ig. Benzol pro Kubikmeter Gas wurde eine Aufbesserung um 1 Hefnerlicht erzielt. Man führte den Benzoldampf direkt in die Gasleitung vor dem Gasometer ein. Die Mischung mit dem Gas vollzieht sich rasch und gleichmäfsig. Das um 3—4 Hefnerlichte aufgebesserte Gas zeigte beim Transport durch eine 4 km lange Gasleitung selbst im Winter keine gröfsere Leuchtkraftabnahme als das uncarburierte Gas. Nach diesen günstigen Erfolgen führte die Deutsche Kontinental-Gas-Gesellschaft in ihren sämtlichen Gasanstalten Benzolcarburation ein. Ihr Bedarf an Bzl. beträgt jährlich etwa 40 Doppelwagen. (Z. Angew. Ch. **1895**. 622—23 [11/8.*] Dessau.) SCHMITZ-DUMONT.

Magnesiumlicht läfst sich mit Hilfe von Magnesiumpapier sehr gut erzeugen. Zur Herstellung des Papiers wird Mg-Pulver zwischen zwei dünne, undurchlässige Papierblätter gebracht, die mit Stärkekleister bestrichen u. zusammengeklebt werden. Nach dem Trocknen wird auf jede Seite ein mit chlorsaurem Kali versehenes Blatt geklebt. Das Ganze wird noch einmal mit Papier beklebt, so dafs ein dickes Papierblatt entsteht, welches mit der Scheere in Streifen geschnitten wird. Beim Gebrauch fafst man einen Streifen mit der Zange und zündet ihn an. Dieses Papier soll gefahrlos u. sehr haltbar sein. (Papierzeitung; DINGL. Pol. J. **298**. 120. 1/11.) v. SODEN.

A. I. Stepanow, *Eine Untersuchung der Verbrennungsbedingungen von Petroleum in Lampen.* Die vorliegende Arbeit bezweckte die Ermittelung der Bedingungen für die beste Konstruktion gut funktionierender Lampen für Petroleum und führte zu folgenden Schlüssen: Der Ölzufluſs zur Flamme ist vom D. des Öles nicht direkt abhängig, ist aber dem Quadrat der Kapillaritätskonstante direkt, dem Reibungswiderstande des Öles umgekehrt proportional. Der innere Reibungswiderstand verschiedener Mineralöle ist sehr verschieden, ist demnach charakteristisch für die einzelnen Lichtöle. Der innere Reibungswiderstand für Öle gleichen Ursprungs wächst mit dem spezifischem Gewicht und sinkt mit der Temperaturerhöhung. Bei gleichem spezifischem Gewicht ist der innere Reibungswiderstand des Petroleums aus Baku kleiner als der des amerikanischen, u. derjenige des Petroleums aus Grossna kleiner als der des Bakuer Öles. Dieser Umstand gestattet, aus der Naphta aus Baku ein schwereres Petroleum, als aus der amerikanischen abzutreiben; aus der Naphta in Grossna läfst sich wahrscheinlich ein schwereres Petroleum gewinnen. Die Reinigung des Petroleums ist von keiner weiteren Wirkung auf den inneren Reibungswiderstand, bewirkt aber durch Rufsbildung die Verstopfung des Brenners. Die Querschnittfläche, die in den Dochten vom Öle erfüllt ist, ändert sich mit der Höhe des gedachten Querschnitts, und zwar wird sie kleiner, je höher der Docht ist. In lockeren Dochten geht diese Änderung schneller, in dichten aber langsamer vor sich. Die unteren Teile eines lockeren Dochtes nehmen mehr Öl auf, als die eines dichten. Die Geschwindigkeit des Aufsteigens des Öles hängt von der ganzen Steighöhe und vom Durchmesser der Kapillare ab. Jeder Höhe h entspricht nur eine Kapillare a b in der die maximale Geschwindigkeit der Ölsteigung beobachtet wird. Sie entspricht derjenigen Kapillare, in der das Öl auf die Höhe = 2 h steigen kann. Die passende Wahl des Dochtes ist daher von der Steigung bedingt; für eine gröfsere Steigung im Brenner eignet sich ein dichter, nicht ein lockerer Docht. Es verbrennt alles Öl, das vom Dochte unter gegebenen Verhältnissen aufgesaugt werden kann. Eine Erhitzung des Brenners ist von gröfster Wichtigkeit für den Ölzufluſs und dient als dessen einzige Regulierung, indem sie einem Sinken der Flamme vorbeugt. Wird der Ölzufluſs geringer, so sinkt die Lichtstärke, und zwar hauptsächlich infolge einer ungenügenden Erhitzung des Brenners. Die Höhe des Ölniveaus, bei dem die Flamme sinkt, steht mit der ganzen Höhe des Brenners im Zusammenhang; eine Senkung ist zu beobachten, bevor das Niveau des Öles auf die Höhe des Brenners

sinkt. Darum dürfen keine kurzen Brenner bei hohen Reservoirs angewendet werden. Sonst leuchten die Lampen schwächer, als die von Petroleum gespeiste, weil die Erhitzung nicht höher steigt. Nebendochte sind überflüssig, erfüllen aber nicht ihren Zweck, wenn sie im Brenner stark erhitzt werden und Ölvergasung hervorrufen. Das praktisch gut bewährte Luftquantum (min. Verbrauch pro 1 Licht) ändert sich mit der Konstruktion des Brenners; etwa gleich 1,5 des theoretischen Wertes. Die vorhandenen, beobachteten Lampen gestatteten eine viel zu große Luftzufuhr, insbesondere die Solaröllampen, was auch den großen Verbrauch pro 1 Licht erklärt. Daß schwerere Öle größere Luftzufuhr fordern, ist eine falsche Ansicht; da schwereres Öl bei sonst gleichen Bedingungen langsamer zufließt, so ist eben eine kleinere Luftzufuhr nötig.

Bei geeigneter Konstruktion des Brenners kann mit Solaröl wie mit Petroleum ein gleich kleiner Verbrauch (pro 1 Licht) erreicht werden. Beobachteter minimaler Verbrauch pro 1 Alteneck für Petroleum = 2,1 g, für rote Pyronaphta = 2,3 g. Die höhere Leistung der Brenner à 10‴ gegenüber der à 14‴ ist dadurch erklärt, daß mit der Größe des Brenners die Luftzufuhr wächst, schneller aber als der Ölzufluß. Darum sollen bei einem größeren Brenner die Luftzuführungsöffnungen nicht im gleichen Maße größer genommen werden. Je schwerer das Öl (richtiger, je größer der Reibungswiderstand), desto schmälere Glaszylinder sind zu wählen, um die Luftzufuhr zu hemmen, ohne Änderung ihrer Geschwindigkeit. Eine niedere Einschnürung am Glaszylinder hemmt den Luftzufluß, ruft aber eine größere Luftgeschwindigkeit hervor. Die Analyse der Verbrennungsgase giebt Aufschluß über die Ursachen eines schlecht wirkenden Brenners. Leuchtöle sollen auf Lichtstärke geprüft werden, indem der Ölzufluß geändert wird, um das praktisch richtige Quantum der zuzuführenden Luft und das entsprechende Ölquantum zu bestimmen. Zum Vergleich gelangen dann die Größen des minimalen Verbrauches pro 1 L. (Chem.-Ztg. **19**. Rep. 318). Meyer.

Charles E. Munroe, *Untersuchung von Baumwolle für die Verwendung zur Fabrikation der Schießbaumwolle.* Die Untersuchung soll sich erstrecken auf das allgemeine Aussehen, namentlich die mechanischen Verunreinigungen, den Gerb- den Gehalt an W., an Ätherextrakt, an Substanz, die durch Kalilauge extrahiert wird, und an Asche. Wichtig ist aber besonders die Feststellung der Zeit, welche in ungereinigte oder mit Natronlauge ausgekochte Substanz erfordert, um in W. unterzusinken, wenn sie trocken auf dessen Oberfläche gebracht wird. Diese Zeit ist für verschiedene Sorten roher und gereinigter Baumwolle sehr verschieden. Sinkt Baumwolle nur sehr langsam oder gar nicht unter, so ist sie für die Fabrikation der Schießbaumwolle nicht zu verwenden, weil sie dann aus dem Nitriergemisch leicht an die Luft steigt und dabei verdirbt. (J. Amer. Chem. Soc. **17**. 783–89. Oktober. Bodländer.

Litteratur.

v. Georgievics, Dr. Georg, Prof. der chem. Technologie an der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz. **Lehrbuch der Farbenchemie.** Gr. 8°, X und 208 S. Leipzig und Wien, 1895, Franz Deuticke.

Das als selbständiges Werk herausgegebene Buch bildet den ersten Teil eines Lehrbuchs der chemischen Technologie der Gespinnstfasern und ist in erster Linie für den Färbereichemiker bestimmt. Nach einer Einleitung über allgemeine Eigenschaften, Anwendung etc. der Farbstoffe, wie über chromogene, chromophore und auxochrome Gruppen werden zuerst der Steinkohlenteer und die Zwischenprodukte der Farbenfabrikation behandelt. Es folgen dann in einzelnen Kapiteln die Nitroso-, Nitro-

und Azofarbstoffe, die Salzfarben (sog. substantive Baumwollfarbstoffe), Hydrazone, Ketonimide, Triphenylmethanfarbstoffe, Phtaleïne, Oxyketon-, Xanthon-, Chinolin- u. Akridin-, Chinonimid- oder Diphenylaminfarbstoffe, Chinoxaline, Indigo u. Farbstoffe unbekannter Konstitution. Hieran schliefsen sich die Kapitel über die Entw. der Farbstoffindustrie und über natürliche Farbstoffe u. Mineralfarben. Eine allgemeine Litteratur der Farbstoffe bildet den Schluſs. Vf. hat das grofse Gebiet sehr klar u. übersichtlich und mit prägnanter Kürze behandelt; die Rkk. sind in leicht verständlicher Weise zusammengestellt und erläutert, die zahlreichen Konstitutionsformeln geben dem Studierenden ein klares Bild über den inneren Bau der Farbstoffe. Gleichzeitig wird durch eine geschickte Einflechtung von praktischen Verhältnissen aus der Technik u. Mitteilungen aus der geschichtlichen Entw. der einzelnen Farbstoffe das Interesse des Lesers noch erhöht. Jedem Kapitel ist ein besonderes Verzeichnis der einschlägigen Litteratur beigegeben, wodurch das Werk auch als Nachschlagebuch Wert erhält. Der Druck ist deutlich, das Papier gut. Das Buch kann dem Färbereichemiker, dem Studierenden, sowie jedem, der sich über den heutigen Stand der Farbstoffchemie unterrichten will, durchaus empfohlen werden. Das Studium desselben setzt nur allgemeine Kenntnisse der organischen Chemie voraus. —S.—

Le Blanc, Dr. M., Privatdozent a. d. Universität, Leipzig, **Lehrbuch der Elektrochemie.** Mit 32 Figuren 8°. VII. 226 SS. Leipzig 1896. Oskar Leiner. Preis M 4.50.

Das vorliegende Werk ist zunächst für Studierende der Naturwissenschaften und Praktiker, dann aber auch für den weiten Kreis aller für Elektrochemie Interessierter bestimmt. Der umfassende und doch nicht überladene Inhalt gliedert sich in folgende Abschnitte: Grundbegriffe der Elektrizitätslehre; Entwickelung der Elektrochemie bis zur Gegenwart; Theorie der elektrolytischen Dissociation; Wanderung der Ionen; Leitfähigkeit der Elektrolyte; elektromotorische Kräfte (umfafst zugleich die verschiedenen Ketten und Bestimmung von Potentialunterschieden); Polarisation, und in einem Anhang die gebräuchlichsten galvanischen Elemente, sowie die Akkumulatoren. Abgesehen von dem klaren Aufbau, ist an dem Buch noch hervorzuheben, dafs ein Zuviel an mathematischen und physikalischen Einzelheiten sehr glücklich vermieden ist. Es kann jedem Interessenten empfohlen werden, insbesondere den Lehrern, welche, ohne eigenes Arbeiten auf diesem Gebiet, über Elektrochemie vorzutragen haben. TH.

Patente.

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon.* Farbstoffe von erheblich grünerer Nüance als nach dem Hauptpatent, erhält man, wenn man Dinitroanthrachinon mit Schwefels. u. Bors. unter Zusatz von aromatischen Aminen, wie z. B. Anilin, Toluidin etc. oder deren Salzen erhitzt. Zur Herstellung der Farbstoffe verfährt man im allgemeinen so, dafs man das Dinitroanthrachinon in konzentrierte Schwefels. einrührt, darauf die Bors. und das anzuwendende Amin oder dessen Salz zufügt und nun auf 180—200° erhitzt. (Patentbl. **16**. 745. DRP. 83 085. 21/6. 94. — IV. Zus.-Pat. zu 79 768. 20/7. 93. vgl. C. **95**. I. 1015 u, III. Zus.-Pat. zu 83 055; vgl. C. **95**. II. 1064.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von α-Amidoalizarinsulfosäure.* α-Amidoalizarin wird in die 10 bis 15-fache Menge rauch. Schwefels. von 20—40% Anhydridgehalt eingetragen u. so lange auf 100—140° erhitzt, bis eine Probe sich beim Kochen in W. mit schön karmoisinroter Farbe klar löst. Nach dem Erkalten gieſst man die Schmelze auf Eiswasser, kocht auf, bis sich alles mit der charakteristischen roten Farbe gel. hat, filtriert und isoliert die Sulfos. durch Aussalzen mit Chlorkalium oder Chlornatrium. Nach dem Neutralwaschen u. Trocknen stellt die Sulfos. ein schwarzbraunes Pulver dar, das sich in W. leicht u. mit karmoisinroter Farbe löst. Sie ist sowohl S.- als auch Beizenfarbstoff und zieht auf Wolle in saurem Bade mit blaustichig roter und auf Chrombeize mit prunefarbiger Nüance. (Patentbl. **16**. 744. DRP. 82 938. 1/12. 94.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Herstellung eines braunschwarzen Küpenfarbstoffs aus Anthrachryson.* Durch Einwirkung von Ammoniak auf Anthrachryson wird ein braunschwarzer Farbstoff erhalten, welcher weder in Säuren, noch in Alkalien l. ist, durch Reduktionsmittel aber schon bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen wird und mit hellbrauner Farbe in Lsg. geht, aus welcher sich beim Zutritt der Luft der ursprüngliche Farbstoff wieder abscheidet. Die alk. Lsg. kann folglich als Küpe betrachtet werden, und es gelingt in der That, durch Eintauchen von Geweben in dieselbe und nachheriges Verhängen an der Luft, den Farbstoff waschecht in der Faser zu befestigen. (Patentbl. **16**. 745. DRP. 83068. 20/11. 94.)

Gesellschaft für chemische Industrie, Basel, *Darstellung eines wasserlöslichen Safraninazofarbstoffes.* Während die α_1-α_2-, α_1-β_2-, β_1-β_2-Dioxynaphtaline mit Diazosafranin nur zur Bildung unl. und daher technisch wertloser Farbstoffe führen, liefert β_1-β_4-Dioxynaphtalin mit Diazotolusafranin einen blau gefärbten Nd., welcher mit den sulfierten Safraninazonaphtolen des erloschenen Patentes Nr. 38310 die Löslichkeit teilt, diese Sulfofarbstoffe aber an Intensität u. Echtheit der Färbungen übertrifft. Die Darst. erfolgt durch Kuppelung des Diazotolusafranins mit β_1-β_4-Dioxynaphtalin in ätzalkal. Lsg. Der Farbstoff färbt gebeizte Baumwolle schwarzviolett bis schwarzblau. Die Färbungen zeigen hervorragende Licht- u. Seifenechtheit. Patentbl. **16**. 780. DRP. 83312. 26/1. 95.)

S. H. Cohn, Berlin u. **Brandenburger Mühle** b. Gießen, *Darstellung von Ölfarben.* Bei den Ölfarben nach Patentschrift Nr. 81187 macht sich der Übelstand geltend, daß die damit bestrichene Metallfläche sich infolge des in der Farbe enthaltenen freien W. allmählich oxydiert. Um dem Fortschreiten dieser Oxydation Einhalt zu thun, werden der Ölfarbe Sulfide der Alkalien (Schwefelleber) oder der alk. Erden zugesetzt. (Patentbl. **16**. 763. DRP. 83103. 15/11. 94.; Zus.-Pat. zu 81187. 20/9. 93.; vgl. C. **95**. II. 671.)

Société Jeancard & Gazan, Cannes, Seealpen Frankreich, *Gewinnung ätherischer Öle durch Destillation.* Das bei der Destillation entstehende Gemisch von Wasser- und Öldämpfen wird vor seinem Übertritt in den durch Wasserumspülung wirkenden Kondensationsapparat zwecks Kondensation der Wasserdämpfe durch einen von der umgebenden Luft gekühlten Kühler geleitet. Durch die getrennte Kondensation der Öle u. des mitgerissenen Wasserdampfes soll das Auflösen eines Teiles der äth. Öle in dem W. vermieden werden. (Patentbl. **16**. 763. DRP. 83107. 1/12. 94.)

K. Öhler, Offenbach a. M., *Darstellung neuer brauner Azofarbstoffe aus Tolylendiaminsulfosäure.* Der in der Patentschrift Nr. 70147 beschriebene orangefarbene Farbstoff; $C_6H_3.CH_3.SO_3Na<\begin{matrix}N=NC_{10}H_6.N_2\\N=NC_6H_3(NH_2)_2\end{matrix}$, läßt sich noch mit einem Molekül einer diazotierten aromatischen Sulfos., z. B. Diazonaphthions., verbinden und liefert dabei einen sehr echten, gelbbraunen Baumwollfarbstoff. Ersetzt man in dieser Kombination das m-Phenylendiamin durch die äquivalente Menge Toluylendiamin, so erhält man einen Farbstoff, der ungebeizte Baumwolle gelbbraun von klarer Nüance färbt. (Patentbl. **16**. 745. DRP. 83043. 23/10. 94.)

K. Oehler, Offenbach a. M., *Darstellung brauner Polyazofarbstoffe aus Bismarckbraunsulfosäuren.* Das neue Verf. stützt sich auf die Thatsache, daß sich 2 Mol. Bismarckbraunsulfos. des Patentes Nr. 51662 mit 1 Mol. diazotierter Diamido-β-naphtalindisulfos. zu einem Farbstoff vereinigen lassen, der seinerseits noch mit 2 Mol. einer diazotierten aromatischen Amidosulfos, kombiniert werden kan. Man erhält so braune, Baumwolle direkt färbende Polyazofarbstoffe vom Typus:

Tetrazoverb. der Naphtylendiamindisulfos. { Bismarckbraunsulfosäure-Diazosulfos., Bismarckbraunsulfosäure-Diazosulfos.

Von den Farbstoffen färbt derjenige aus

Diamidosäure + 2 BBS + 2 Diazosulfos.: kastanienbraun,
„ + 2 BBS + 2 Diazo-β-naphylaminsulfos.: gelblich braun,
„ + 2 BBS + 2 Diazoamidoazobenzolsulfos.: rotbraun

(BBS = Bismarckbraunsulfosäure). (Patentbl. **16**. 744. DRP. 83015. 7/10. 94.)

Schluß der Redaktion: den 10. Dez. 1895.

REGISTER.

LXVI. Jahrgang (IV. Folge. VII. Jahrgang) Band II.

Ein * hinter einer Seitenzahl bedeutet Patent, ein ° Notiz, ein [] Buch.

I. Autoren-Register.

Abel (R.), Diphtheriebacillen 171.
Ach (L.), siehe: Fischer (E.).
Ackermann (E.), Chinin als Entwickler 1140.
Adametz (L.), Micrococcus Sornthalii 607.
Ahrens (C.), siehe: Dennstedt (M.).
Aisinman (S.), Einw. der Mineralschmieröle auf Metalle 194.
Aktiengesellschaft f. Anilinfabrikation, Anw. v. Naphtalinderivv. als Entwickler 197. — Darst. v. Azofarbstoffen aus p-Amidobenzolazoamido-α-naphtalin 206*. — Darst. eines gelben basischen Farbstoffes 583*. — Darst. v. Dichlortolidin 743*. — Darst. echter Wollfarbstoffe aus Dichlortolidin 807. — Darst. eines Farbstoffs der Indulinreihe 1143*. — Darst. v. Disazofarbstoffen aus α_1-α_4-Amidonaphtol-α_3-β_1-disulfosäure 1143*. — Darst. eines roten Azofarbstoffes aus p-Amido-m-tolylbenzthiol 1143*. — Darst. substantiever Disazofarbstoffe mittels β_1-β_4-Naphtylendiamindisulfos. 1143*. — Darst. eines Trisazofarbstoffes aus Homologen des Diamidoazobenzols 1143*.
Albanese (M.), Verh. des Caffeïns u. Theobromins im Organismus 235.
Alberti (R.), Darst. weifser Deckfarbe 271*.
Albright (G. S.), siehe: Crowther (H. W.).
Albright (G. S.), u. Hood (J. J.), Darst. v. Schwefel 699*. — Fabrikation v. Sulfocyaniden 805*.
Aljexjejeff (W. F.), Neue Varietät des Bergwachses 1015.
Allain (L.), Verhinderung der Zers. des Chloroforms durch S. 1052.
Altschul (J.), Darst. u. Anw. einer neuen Diazoverb. zum Färben u. Drucken 268*. — Einw. v. Schwefel auf ungesättigte Fettkörper 911. — Additionsjodid der Fettkörper mit S. 1088.
Altschul (M.), Best. der kritischen Temperatur 1030.
Amann (J), Nachw. v. Tuberkelbacillen im Sputum 169.
do Amaral (A. P.) siehe: Guye (Ph. A.).
Ampola (G.) u. Manuelli (C.), Bromoform in d. Kryoskopie 77.
Anderlini (F.), Dipropionat d. Diäthylacetylenglykols 861. — Atomrefraktion d. Sauerstoffes 882.
André (C.), Guajokol 1054. — Siehe: Berthelot.
Andreasch (R.), Dimethylviolurs. u. Dimethyldilitur. 920. — Thiohydantoine 921.
Andreocci (A.), Oktohydro-p-dimethyläthylnaphtalin 161. — Die vier santonigen Säuren 569. — Siehe: Canniz-zaro (S.).
Andresen (M.), Diazotypprozefs 549. — Entwickler in d. Photographie 197.
Andrews (E. R.), siehe Meldola (R.).
Andrews (L. N.) u. Ende (C.), Physikalische Eigenschaften v. Chlorlithiumlsgg. in Amylalkohol 146.
Andrews (W. W.), Stellung d. Argons im periodischen System 11.
Andrlik (K.) u. Pánek (J.), Färbung d. Zuckers durch an Kali gebundene Melasse- u. Ulmins. 260.
Angeli (A.), Verwandlung d. Camphers in eine isomere ungesättigte Verbindung 113.

Angeli (A.), u. Rimini (E.), Bromderivv. d. Campherreihe 894. — Einw. v. salpetriger S. auf Safrol 965.
Ankersmit (P.), Corpus delicti bei Schriftfälschungen 1097.
Anselm (B.), Eisengehalt d. Milch 834. — siehe: Kunkel.
Antony (U.), u. Giglio (G.), Hydrolytische Zers. d Ferrichlorids 858.
Antz (C.), Gehalt d. entleimten Knochenmehles an citratlöslicher Phosphors. 974.
Apitsch (H.), Nitrosoäthylanilin 105. — Nitrosonaphtylamin 106.
Appiani (G.), siehe: Menozzi (A.).
Appleyard (J. R.), siehe: Walker (J.)
Archdeacon (W. H.) u. Cohen (J. B.), Cyanurs. 528.
Arctowski, Best. d. Löslichkeit einiger organ. Verbb. in Schwefelkohlenstoff 426. — Flüchtigkeit d. Chromsäureanhydrids 152. — Hydrolyse d. wss. Lsgg. d. Quecksilberchlorids 352. — Krystallisation d. Broms 885. — Krystallographie d. Quecksilberchlorids 888.
Armstrong (H. C.), u. Wynne (W. P.), Konst. d. Triderivv. d. Naphtalins 120. 121. 122. 123. — Nichtexistenz eines bei 75,5° schmelzenden Trichlornaphtalins 122.
Arnell (K.), Nachw. v. Tuberkelbacillen in d. Milch 175.
Arth (G.), Berechnung d. Heizwertes d. Steinkohle nach d. Regel v. Dulong 699.
Artini (E.), Krystallform d. Methylacetanilids 754. — Krystallform einiger neuer organ. Verbb. 754. — Linksdrehende Pyroglutamins., $C_5H_7NO_3$, 755.
Aruch (E.), siehe: Fermi (C.)
Arzruni (A.), Nephrit 984. — Siehe: Schneider (O.)
Arzruni (A.), u. Schütz (E.), Krystallisierte Verbb., gebildet beim Deacon-Prozefs 850.
Arzruni (A.) u. Thaddéeff (K.), Cölestin v. Giershagen 980.
v. Asbóth (A.), Prefsburger Brunnenw. 1001.
Aschan (O.), Struktur- u. stereochem. Studien in d. Camphergruppe 967.
Aston (E.), siehe: Walker (J.)
Astre (Ch.), Kaliumderivv. d. Chinons 567. Einw. v. Kali u. Kaliumäthylat auf Benzochinon 964. — Kaliumderivv. d. Benzochinons 964.
Atkinson (E. A.) u. Smith (E. F.) Trennung d. Eisens vom Beryllium 844.
Aubry (L.), Diasthrose 194.
Auden (H. A.) u. Fowler (G. J.), Einw. v. Stickoxyd auf gewisse Salze 886.
Auger u. de Boissieu, Darst. v. Vanillin 39.
Austen (P. T.) u. Broadhurst (W. H.), Absaugeplatten 2.
Auwers (K.), Trennung u. Identifizierung alkylierter Bernsteinss. u. Glutarss. 18. — Isomerieverhältnisse d. Trimethylbernsteins. 19. — Kondensation v. Malonester mit Aceton 24.
Auwers (K.), u. Oswald (A.), Trimethylenbernstein. 19.
Auwers (K.), Oswald (A.). u. Thorpe (J. F.), Anilss. und Anile alkylierter Bernsteinss. u. Glutarss. 97.
Auwers (K.) u. Thorpe (J. F.), α-α-Dimethylglutarss. 21.

Backhaus, Darst. v. Kindermilch 729.
Bader (R.), Zellulosegehalt d. Fichtenholzes 48. — Einw. rauchender Salpeters. auf Xylose u. Arabinose 963. — Desoxyfurolin 1125.
Badische Anilin- und Sodafabrik, Darst. blauer Farbstoffe sauren Charakters aus Nitroso-m-dialkylamidophenolen 207*. 552*. — Darst. substantiver Baumwollfarbstoffe mittels Nitro-m-phenylendiamin 207*. — Darst. v. Farbstoffen d. Rhodamingruppe mittels Chloralhydrat 207*. — Darst. v. Alkali-, bezw. Erdalkalisalzen primärer aromatischer Nitrosamine 391*. — Darst. v. Nitrosaminen primärer aromatischer Amidoverbb. 392*. 520*. — Darst. schwarzer Disazofarbstoffe aus α_1-α_4-Amidonaphtolsulfos. 583*. — Überführung d. Rhodamine zweibasischer o-Carbonss. in stickstoffreichere Farbstoffe 583*. — Darst. v. Sulfos. aromatisch substituierter Rhodaminimide 807*. — Darst. d. α_1-α_4-Amidonaphtol-β_4-sulfos. 1023*. — Erz. v. Farbstoffen auf der Faser 1061*. — Erz. v. gelben Färbungen auf Seide 1062*. — Darst. v. Disazofarbstoffen aus α_4-Amido-α_2-naphtol-β_4-sulfos. 1062*. — Darst. v. gelben bis braunen phosphinähnlichen Farbstoffen aus subst.-Auraminen 1062*. — Darst. substantiver Baumwollfarbstoffe mittels Nitro-m-toluylendiamin 1144*.
Bäckström (H.), Krystallograph. Unters. einiger Naphtalinderivv. 752. — Ein schwedischer Kugelgranit 943.
Baeyer (B.), Ortbest. in d. Terpenreihe 401. 788. — Konst. d. Carons 401.
Baeyer (A.), u. Blau (F.), Derivv. d. $\Delta^{4\cdot8}$-Terpenols 788.
Bailhache siehe: Rivière (G.).
Bajić (M.) siehe: Zega (A.).
Baker (J. L.), siehe: Ling (A. R.).
Bakker (G.), Zusammenhang zwischen d. Gesetzen v. Mariotte, Gay-Lussac und Joule 148. — Theorie der Gase und Fll. 749.
Balbiano (L.), Oxydationsprodd. d. Camphers. 365.

Balland, Aufbewahrung v. Getreide 319. — Aluminiumgeräte 711. — Zus. d. Reissorten 1007.
Baly (E. C. C.) und Chorley (J. C.), Einw. von Salpeters. auf d. Lignocellulosen 27.
Bamberger (E.), Konst. der Isodiazohydrate 99. — Hantzsch's neueste Ansicht über Diazohaloide 297. — Isocumarincarbons. 869. — siehe: Jagerspacher (C.).
Bamberger (E.) und Deicke (B.), Alicyklische Alkine u. Alkeïne 823.
Bamberger (E.) u. Lodter (W.), Alicyklische Naphtalinderivv. 822.
Bamberger (E.) und Meimberg (F.), Azofarbstoffe 764.
Bamberger (E.) u. Renauld (E.), Bildungsweise d. Diazomethans 440.
Bamberger (M.), Gas einer Quelle in Perchtoldsdorf 660.
Band (G.), Einw. von Anilin auf d. Diäthylester d. 6-Äthoxylcumalin-3,5-dicarbons. u. d. Dicarboxylglutakons. 22.
Bandrowski (E.), Lichterscheinungen während d. Krystallisation 341.
v. Baranoff (W.), siehe: Basset (N.).
Barbey (G.), Cuscuta Epithymum 681.
Barbier (Ph.) u. Bouveault (L.), Kondensation v. gesättigten Aldehyden und Ketonen 158. — Kondensation v. ungesättigten Fettaldehyden mit Aceton 286. — Linaloöl 406.
Barillé, Bouillontafeln 731.
Barlow (W.), Geometrische Eigenschaften homogener starrer Strukturen 609. — Homogene Strukturen und regelmäfsige Punktsysteme 939.
Barnett (R. E), Platinphosphat 16.
Barnstein (F.), siehe: Kellner (O.). — Siehe: Köhler (A.).
Barral (E.), Drei Oktochlorphenole 38.
Barthe (L.), Mafsanalytische Best. des Zinks 947. — Best. d. Bors. 1057.
Bartoli (A.), Elektrische Leitfähigkeit einiger Verbb. in der Nähe ihrer kritischen Temperatur 6.
Bartoli (A.) und Stracciati (E.), Messungen d. spez. Wärme d. Quecksilbers 274. — Spez. Wärme einiger Metalle 274.
Barvif (H.), Umwandlung v. Granat in diopsidartigen Pyroxen etc. 456.
Barylowitsch (A.), α-Dimethyl-β-oxyisocaprons. u. Diisopropyloxals. 1035.
Basenau (F.), Verh. der Cholerabacillen in roher Milch 171.
Basile (G.), Analysen der Regenwässer bei Catania 973.
Baskerville (Ch.), s.: Venable (F. P.).
Basler chemische Fabrik Bindschedler, Darst. v. Benzoësäuresulfimid 71*. — Darst. v. α_1-α_4-Dioxynaphtalin-α_2-sulfos. 672*.
Bassenge, Darst. keimfreien Trinkw. 898.
Basset (N.) u. v. Baranoff (W.), Darst. v. Ätzalkalien u. Chlor, bezw. Salzs. aus Chloralkalien 1024*.
Bassett (L. L.), siehe: Fleck (H.).
Battandier, Alkaloide der Fumariaceen u. Papaveraceen 162.
Bau (A.), Neues Enzym d. Hefe 1049. — Anw. d. Koch'schen Sterilisiercylinders als Wasserbad 1106.
Bauer (M.), Durchsichtiger blauer Spinell v. Ceylon 245.
Baum (H.), Darst. v. Dioxybenzaldehyden 743*.
Baum u. Seeliger, Wird Plumbum aceticum mit d. Milch ausgeschieden? 683.
Baumann (E.), Schwefelhaltige Derivv. d. Eiweifskörper 143.
Baumann (E.) u. Schmitz (P.), p-Jodphenylmerkapturs. 143.
Baumann (G.), Dimethyl- und Methyläthylglyoxalidin 27.
Baumert, Chem. Unters. von Fleischwaren 948.
Baumhauer (H.), Resultate d. Ätsmethode in der krystallographischen Forschung [390]. — Krystallstruktur d. Anatas 978.
Baur (A.), Burseraceen-Opoponax 239. 501.
Baur (A. E.), Best. von Leitfähigkeiten 1030. — Best. v. Umwandlungspunkten auf elektrischem Wege 1030.
Bauschlicher (A.), Darst. von Aceton 671*. — Siehe: Jörgensen (R.).
Bayer (K. J.), Hochofengase und Hochofenprodd. 69. — Fabrikation d. chlorsauren Kaliums 665. — Darst. v. Kaliumchlorat 806*.
Baynes (R. E.), Zusammenhang zwischen den Gesetzen von Boyle, Gay-Lussac, Joule etc. 1110.
Bayrac (H. P.), Darst. d. p-Äthyltoluols 891. — Darst. des normalen p-Cymols 892. — Das Indophenol d. α-Methyl-p-äthylphenols 892. — Darst. des o-Isopropylphenols und des m-Propylphenols 1152. — p-Cymochinon 1152. — Isopropylbenzochinon 1153.
Bechhold (J. H.), Wanderungen in Norwegen u. Schweden 849.
Beck (K.), Darst. v. Ferricyankalium 671*.
Becke (F.), Messung v. Axenbildern mit d. Mikroskop 378. — Symmetriezentrum 939. — Carborundumkrystalle 959.
Beckencamp (J.), Krystallographische Unters. einiger organ. Substanzen 712.
Becker (H.), Industrie der Pflanzenöle 1101. — Siehe: Schlesinger (H.).
Becker (P.), Darst. beständiger sulfosaurer Tetrazosalze 71*. — Darst. beständiger Tetrazosalze der unterschwefligen Säure 206*.
Beckmann (E.) u. Stock (A.), Best. v. Molekulargröfsen 145.

Beckurts (H.), Angosturaalkaloide 826. — Siehe: Blasius (R.).
Beckurts (H.) u. Heiler (H.), Fettunterss. mit d. Refraktometer 848.
Beckurts (H.) und Oelze (F.), Hirschtalg 882.
Bedford (Ch. S.) und Perkin (A. G.), Derivv. d. Maclurins 828.
Bedson (P. Ph.) u. Shaw (S.), Vork. v. Argon in den im Steinsalz eingeschlossenen Gasen 477.
Béhal (A.), Derivv. d. Campholens. 113. — Campher 224. — Oxydation d. inaktiven Campholens. 447. 929.
Béhal (A.) u. Blaise, Einw. v. Stickstoffdioxyd auf Campholens. 490.
Behrend (O.), Konstitutionsbest. zwischen Ricinols.- u. Ölsäurederivv. 757.
Behrens (H.), Anleitung zur mikrochem. Analyse [389].
Behrens (J.), Tabakpflanze 841.
Belart (H.), siehe: Feist (F.).
Bellairs (N. E.), siehe: Hodgkinson (W. R. E.).
Bellati (M.) u. Lussana (G.), Umwandlungstemperatur d. Salpeters 749.
Bemmelen, siehe: Van Bammelen.
Benario, Citrophen 1053.
Benario u. Roos (J.), Citrophen 500.
Bender (A.), Jahresrundschau üb. d. chem. Industrie [388].
Benedicenti (A.), Einw. des Cyanessigesters auf alc-Tetrahydro-β-naphtylamin 973.
de Benneville (J. S.), Carbide v. Eisen u. Chrom 1068.
Ben Saude (A.), Korrosionserscheinungen an einem doppelbrechenden Alaun 501. — Optische Anomalien d. regulären Krystalle 501.
Benyšek (J.), Ptomaïn d. Seefischkadavers 683. — Argentamin 1052.
Berendes (J.), Der angehende Apotheker [389].
Bergeat (A.), Bemerkenswerte Rutilvorkommnisse aus der Umgebung Freibergs 243. — Cordierit — u. granatführender Andesit v. d. Insel Lipari 459.
Berghe s. Van den Berghe.
Berlemont (G.), Neue, v. Lebel modifizierte Röhre zur fraktionierten Destillation 336.
Bernheimer (O.), Weinhefen 650.
Bernthsen (A.), Lehrbuch d. organ. Chemie [551].
Berridge (D. J. P.), Einw. d. Lichtes auf d. löslichen Metalljodide 887.
Bersch (W.), Futtermittel d. Handels 689.
Berthelot, Thermochem. Unterss. über Glucose 26. — Thermische Bildung d. Salze, bezogen auf d. festen Zustand 80. — Bildg. d. festen Salze durch Vereinigung d. gasförmigen od. fl. Bestandteile 80. — Bildg. d. Salze durch Vereinigung d. Anhydride 81. — Neue Verb. d. Argons 209. — Verb. d. freien Stickstoffs mit d. Elementen d. Schwefelkohlenstoffs 209. — Lösungs- und Neutralisationswärme d. Campholens. 279. — Thermochemie der Kohlenwasserstoffe 476. — Schmelzen d. Kiesels. 477. — Thermochemie d. Alkohole 635. — Thermochemie d. Aldehyde 636. — Thermochemie d. organ. Säuren 884. — Thermochemie d. stickstoffhaltigen organ. Verbb. 884. — Giftigkeit d. Acetylens 998.
Berthelot u. André (G.), Vork. u. Verteilung des Aluminiums in den Pflanzen 230.
Berthelot u. Deslandres, Die Fluoreszenz d. Argons u. Verb. mit den Elementen d. Benzols 281.
Berthelot und Rivals, Thermochem. Beziehungen zwischen den Aldehyden, Alkoholen u. Säuren 8. — Campholenlaktone od. Campholenolide 279.
Bertrand (G.), Lakkase 496. — Hansfilter 556.
Besson (A.), Oxydierende Eigenschaften d. ozonisierten und des v. d. Sonne bestrahlten Sauerstoffs 339.
Bevan (E. J.), Formalin als Konservierungsmittel f. Milch 464. — S. Cross (C. F.).
Beyer (J. L.), Durch welchen Bestandteil d. lebendigen Zellen wird die Tellurs. reduziert? 311.
Beyerinck (W. M.), Spirillum desulfuricans 169.
Bial (F.) s. Werner (A.).
Biélajew, Resorcinol 1171.
Biewend (R.), Verhütten geschwefelter Zinkerze 702*.
Binz (C.), Oxydation d. arsenigen Säure durch Organsäfte 999.
Binz (C.) u. Zuntz (N.), Wrkgg. u. Verb. d. Nosophens im Tierkörper 453.
Bischoff (C. A.), Alkylierung d. Malon- u. Acetessigsäureesters 1116.
Bistrzycki (A.) u. Flatau (J.), Kondensation von Mandels. mit Phenolen 46.
v. Bittó (B.), Zus. d. roten Paprikaschote 932.
Blacher (E.), Synthesen mittels Natramidverbb. 1079.
Blaise s. Béhal (A.).
Blanshard (C. T.), Schmelzpunkte der Elemente 278.
Blasius (R.) u. Beckurts (H.), Verunreinigung u. Reinigung d. Flüsse nach Unterss. d. W. d. Oker 57. — Sterilisierte Kuhmilch 731.
Blau (F.) s. Baeyer (A.).
Bleibtreu (L.) u. Wendelstadt (H.), Stoffwechselverbrauch bei Schilddrüsenfütterung 178.
Bleier (O.), Gasbüretten 1106.

ıs (W. J. A.), Kräfte, welche zwischen einen festen Teilchen herrschen, die llständig in Fl. eingetaucht sind 340.
eh (F.), Best. der Kalksalze mittels ifenlsg. 186.
xam (W. P.), Qualitative Analyse ıer Lsg. v. Sulfiden, Polysulfiden etc. 5.
menfeld (S.), Cinchomeronsäurederi- ıte 722.
menthal (F.), Pentosurie 685. — infl. d. Alkalis auf d. Stoffwechsel d. ikroben 1164.
mer (A.) s. Curtius (Th.).
th (A. W.), Identifizierung u. Best. d. ohlehydrate in Milch 465.
hicchio (N.), Italienische Käsebereiung 851.
k (O.), Ventilpipette 746.
lländer (G.), Löslichkeit einiger Stoffe ı Gemischen v. W. u. Alkohol 5.
kmann (F.), die explosiven Stoffe [741].
hm (E.), Zwei verschiedene Formen d. iacetylthymochinondioxims 395.
ehm (R.), Curare 1084.
hmländer (K.), Gerichtliche Milchnterss. 464.
eri (G.) s. Reale (E.).
eris (G.), Chalkosin 614. — Krystallorm d. β-amidobuttersauren Kupfers 755. — Krystallform d. Äthylnatriumacetylyposulfonats 755.
ttinger (C.), Glyoxylsäure 83. 357. — Mörtelanalyse 255. — Zus. u. Verh. v. Dachschiefer 260. — Sulfo-p-brombenzoësäuredichlorid 893.
gdanowitsch (C.), Fundorte d. Nephrits im Kuen-lün 976.
hn (C.), Flammen u. leuchtende Gase 1110.
Boissieu s. Auger.
lam (H. W.) s. Purdie (Th.).
lton (H. C.), Der letzte Schüler von Hermes trismegistos 1027.
ltwood (B. B.) s. Wells (H. L.).
ndzyński (S.) u. Gottlieb (R.), Methylxanthin 55. — Xanthinkörper im Harn d. Leukämikers 654.
ongers (P.), Ausscheidung körperfremder Stoffe in d. Magen 231.
oole (L. E.) s. Dunstan (W. R.).
oot (J. C.), Pipette für Handels- und Fabrikslaboratorien 843.
orchers W.), Abscheidungsmethoden d. Lithiums u. Berylliums 13. — Elektrolyse elektrochemisch geschmolzener Substanzen 68. — Elektrometallurgie [472].
orn (G.) s. Scholl (R.).
ornträger (A.), Kaliumtetroxalat als Urtitersubstanz für Laugen 691. — Best. d. Invertzuckers 740.
osc (F. J.), Die giftigen Eigenschaften der von Cholerakranken stammenden Fll. 409.
Boseley (L. K.) s. Richmond (H. D.).
Bothamley (C. H.), Sensibilisierende Einwirk. v. Farbstoffen auf Bromgelatineplatten 1139.
Bouchard (Ch.), Vork. v. Argon u. Helium in gewissen Mineralwässern 710.
Bouchardat (G.) u. Tardy, Die von einem Rechts-Pinen, dem Eukalypten, abgeleiteten Alkohole 298. 490.
Boudouard, Monazitsande 501.
Bouffard (A.), Best. der bei d. alkohol. Gärung entwickelten Wärme 587.
Bourgeois (E.), Einw. d. Monobromderivate d. aromatischen Kohlenwasserstoffe auf d. Bleimerkaptide 828.
Bourquelot (E.), Maltase 649.
Bouveault (L.) s. Barbier (Ph.).
Boyer (Ch. S.), Genauigkeit der Färbeprobe 195. — Interpretation einiger Resultate d. Analyse v. Gelbbeerenextrakt 326.
Brabant (A.), Bierhefe 581.
Braithwaite (J.), Reduktion d. Oxyde d. Eisens durch Kohlenoxyd 1067.
Brand (J.), Nachw. v. Fluor im Biere 906.
Brandão (V.), Kantensymbole im hexagonalen Systeme 656.
Brandenburg (K.), Vergiftung mit chlorsaurem Kali 685.
Brandenburger Mühle s. Cohn (S. H.).
Braun (E.), β-m-Tolyl-α-γ-diketohydrinden 297.
Brauner (B.), Gase v. Typus d. Heliums u. Argons 150. — Cerium 283. — Atomgew. v. Tellur 433. — Einw. v. Schwefelwasserstoff auf Lsgg. v. Antimon-, Arsen- u. Tellurs, 434.
Brauns (R.), Bemerkungen zum Beitrag von Ben Saude zu optischen Anomalien d. regulären Krystalle 501.
Bredig (G.), Elektromotorische Skala d. photographischen Entwickler 196. — Zentrifugalkraft 558.
Bredt (J.) u. Posth (W.), Alantolakton 48. — Absorptionsapp. 60.
Breslauer (E.), Antibakterielle Wrkg. d. Salben 799.
Briem (H.), s. Strohmer (F.).
Briggs (T. L.), Darst. d. Phenylamidoazobenzols 1155.
British Cyanides Company, Darst. v. Rhodanverbb. 272*.
Broadhurst (W. H.) s. Austen (P. T.).
Brochet (A.), Einw. der Halogene auf Methylalkohol 356. — Einw. von Chlor auf normalen Propylalkohol 1113.
Brochet (A.) u. Cambier (R.), Darst. v. Methylamin 30.
Brockhaus, Konversationslexikon [631].
Brögger (W. C.), Basische Eruptivgesteine v. Gran 460.
Brookman (F. W.), Verwertung d. städtischen Abfalles in Rochdale 57.

Brown (C.) u. Fairbairn (R.), Einw. v. Natriummerkaptid auf Dibrommalonsäureester 393.
Brown (H. T.) u. Morris (G. H.), Isomaltose v. C. J. Lintner 438. 567.
Bruce (J.) s. Wynne (W. P.).
Brühl (J. W.), Esterifizierung und Verseifung 762. — Spektrochemie d. Stickstoffes 1027. — Brechungsvermögen d. m-Nicotins 1162.
Brugnatelli (L.), Krystallform d. Kalium-p-toluolthiosulfonats 750. — Krystallograph. Unters. über Pikrinsäure 753. — Krystallograph. Unterss. einiger Sulfonverbb. 754.
Brunk (O.), Best. d. Antimons als antimonsaures Antimonoxyd 321.
Bruner (L.), Löslichkeit überschmolzener Fll. 344. — Spez. Wärme überschmolzener Salze 344.
Brunlechner (A.), Descloizit 1011.
Bruns (E.), Darst. d. drei Nitraniline 763.
de Bruyn (C. A. L.), Petroleumbildg. als Vorlesungsvers. 17. — Ammoniakderiv. d. d-Glucose 288. — Darst. v. Hydrazinhydrat 288. — Hydrazinhydrat 288. — Aromatische Nitroverbb. 294. — Einfl. d. Methylgruppe auf d. Eigenschaften d. Nitrogruppen 294. — Darst. d. stereochem. Formeln d. Kohlehydrate 812. — Kochpunkt d. Nitroglycerins 1113. — Einw. verdünnter Alkalien auf d. Kohlehydrate 1119.
de Bruyn (C. A. L.) u. Van Ekenstein (W. A.), Einw. v. Alkalien auf Zucker 1119.
de Bruyn (C. A. L.) u. Van Leent (F. H.), Ammoniakderivate einiger Zucker 1118. — Aromatische Nitroverbb. 1150.
Bucca (L.), Krystallograph. Unters. einiger Santoninderivv. 755.
Bucher (J. E.) siehe: Michael (A.).
Bucherer (A. H.), Wesen d. Elektrolyse 275.
Buchner (G.), Best. von Wachskompositionen 664.
Bueb, Benzolcarburation d. Leuchtgases 1181.
Bücking (H.), Neue Mineralfunde von Westeregeln 379.
Bülow (K.), Die dextrinartigen Abbauprodd. d. Stärke 919.
Bunte (H.), Wissenschaftliche Unterss. aus d. chem.-technischen Institute der Technischen Hochschule Karlsruhe 469.
Burcker (E.), Best. d. flüchtigen Säuren im Weine 194. — Einw. von Campher-säureanhydrid auf Benzol 893. — Neue Ketonsäure 1082.
Burkard u. Seifert, Konservierende Wrkg. d. Saccharinsorten 243.
Burkert (O) siehe: Stoermer (R.).
Burri (R.), Herfeldt (E.) und Stutzer (A.), Ursachen der Stickstoffverluste in faulenden organ. Stoffen 373. — Siehe: Stutzer (A.)
Burri (R.) u. Stutzer (A.), Nitratzerstörende Bakterien 571.
Busch (M.), Darst. v. Thiobiazolderivaten 390*. — Synthese v. Biazolinderivv. 1125.
Buss (H.) siehe: Werner (A.).
Busz (K.), Apophyllit vom Ölberg im Siebengebirge 455. — Sublimierte Mineralien vom Krufter Ofen 1009. — Antimonnickel v. St. Andreasberg 1009.
Buwa (R.), Vasogen 243.

Cambier (R.), siehe: Brochet (A.).
Cameron (A.), Best. d. Alkalisalze in feuerfesten Thonen, Düngemitteln etc. 255.
Cameron (F. K.) siehe: Orndorff (W. R.).
Campolo (J.), Bergamottöl 726.
Campredon (L.), Best. d. Schwefels in Eisen 61.
Cannizzaro (S.) und Andreocci (A.), Konst. d. Dimethylnaphtols 123.
Cari-Mantrand (M.), Anw. v. Tetrachlorkohlenstoff zur Trennung d. Methylalkohols vom Äthylalkohol 192.
Carles (P.), Flüssigkeitsgrad d. Weine 261.
Carlinfanti (E.) siehe: Monari (A.).
Carnot (A.), Best. geringer Mengen von Arsen 414. — Ein in Algier aufgefundenes Lager v. phosphorsaurer Thonerde u. phosphorsaurem Kali 459.
Caro (N.), Synthese d. Äthylalkohols 437.
Caroselli (A.) siehe: Claus (A.).
Carpentier (E.), Nachw. d. Paraffins im Olivenöl 664.
Carpentier (F.) siehe: Sostegni (L.).
Carr (F. H.) siehe: Dunstan (W. R.).
Carrara (G.) siehe: Nasini (R.).
Casali (A.), Veränderlichkeit in d. Zus. d. Superphosphate 840.
Casella (G.), Krystallograph. u. optische Unters. d. β-Cuminuramidocrotonäthers 755.
Caspari (W.), Rübenblätterfütterung 947.
Cassella (L.) & Co., Darst. d. β_1-Phenylamido-α_4-naphtol-β_2-sulfos. 72*. — Darst. d. α_1-α_4-Dioxynaphtalin-α_2-β_1-disulfos. 392*. — Darst. v. primären Disazofarbstoffen aus α_1-ω_4-Amidonaphtol-β_2-β_3-disulfos. 703*. — Darst. v. Polyazofarbstoffen aus α-Amidonaphtolsulfos. 703*. — Darst. von Trisazofarbstoffen aus γ-Amidonaphtolsulfos. 703*. — Darst. v. Disazofarbstoffen aus β_1-chlor-α_4-β_2-naphtolsulfos. 807*. — Darst. von Disazofarbstoffen aus α_1-α_4-Chlornaphtol-β_1-β_2-disulfos. 807.* — Trennung zweier aus α_1-Naphtylamin-β_3-β_2-disulfos. erhältlichen Amidonaphtolsulfosen. 1023*. — Darst. v. Disazofarbstoffen aus p-Amidonaphtolsulfos. 1062*. — Darst. v. Dis-

azofarbstoffen aus α_1-α_2-Amidonaphto-β_3-β_4-disulfos. 1144*.
Castner (H. Y.), Darst. von Cyaniden 699*. 700*.
Causse (H.), Best. des Stickstoffes 184.
Cavalier (J.), Phosphorsäureester des Allylalkohols 360. 863.
Cavallero (G.), Ein neues Azotometer 907.
Cazeneuve (P.), Sterilisierung d. Milch 58.
Cazeneuve (P.) u. Haddon (E.), Cremometer 60. — Färbung u. Koagulierung der Milch durch Erhitzen 231. 407.
Cazeneuve (P.) u. Hugounenq, Samosweine 193.
Cerhez (S.), Asbestluftbad 953.
Chabrié (C.), Chem. Vorgänge d. Knochenbildung 283.
de Chalmot (G.), Oxydation von komplexen Kohlehydraten 358.
Chapman, (A. C.), Derivv. d. Humulens 494. 569.
Charpy (G.), Legierungen v. Kupfer u. Zink 995.
Charpy (G.), siehe: Moissan (H.).
Charrin (A.), Einfl. d. Toxine 574.
Chatfield (R. E.), Verwertung v. Natriumdisulfat 806*.
Chatin (A.) u. Müntz (A.), Phosphorgehalt d. Austern 51.
Chattaway (F. D.), β-β-Dinaphtyl und dessen Chinone 365. 447.
Chattaway (W.), Pearman (F. H.) u. Moor (C. G.), Zus. einiger englischer Käsesorten 466.
Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Darst. v. Hydrochinon u. seinen Homologen 70*. — Darst. von Vanillin 70*. 880*. — Darst. v. Protokatechualdehyd-m-äthyläther 71*. — Darst. beizenfärbender Triphenylmethanfarbstoffe aus Aldehydo-o-oxycarbonss. 208*. — Darst. v. Brenzcatechinderivv. 272*. — Darst. v. Hydrochinoncarbonsäure u. deren Homologen 327*. — Darst. von Homologen des Vanillins 328.* 880*. — Darst. v. Piperazin 1103*.
Chemische Fabrik Bettenhausen Marquardt & Schulz, Darst. v. Bors. u. Borax 671*.
Chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont & Co., Darst. von Laktylderivv. des Methylanilins, Äthylanilins, p-Anisidins u. p-Phenetidins 328*.
Chemische Fabrik Griesheim, Darst. v. Pentanitrophenyläther 701*.
Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer, Abscheidung organ. Basen 1142*.
Chem. Fabriks-Aktien-Gesellschaft, Darst. v. Cyan-, bez. Ferrocyanalkalien aus Carbazolkalium oder -natrium 272*.
Chester (A.H.), Akanthit aus Colorado 457.
Chorley (J. C.) siehe: Baly (E. C. C.).
v. Chrustschoff (K.), Anorthoklas und Nosean 941. — Germanium in d. niobium- u. tantalhaltigen Mineralien 977.
Ciamician (G.), Feste Lagg. 987.
Ciamician (G.), u. Garelli (F.), Lehre v. d. festen Lagg. 149.
Ciamician (G.) u. Silber (P.), Konst. d. Granatolins 162. — Konst. d. Maclurins u. Phloretins 304. — Phenylcumalin und das sogenannte Dicotoin 405.
de Cillis (E.), Best. des W. im Weine 849.
Claisen (L.), Umwandlung d. Ketone in α-Diketone 357. — Konstitutionsfrage d. n-Phenylpyrazolone 362. — Formanilid u. seine Derivv. 645.
Clapp (R. R.) siehe: Shearer (A.).
Clarke (F. W.), Lithionglimmer 1174.
Classen (A.), Quantitative Analyse durch Elektrolyse 504. — Darst. v. Jodderivv. d. Diphenylamins 700*. — Darst. d. Dijodcarbazols 701*.
Classen (A.) u. Löb (W.), Einw. v. Jod auf Phenolphtaleïn 443.
Claus (A.) und Caroselli (A.), o-p-Dibromchinolin 131.
Claus (A.) u. Gutzeit (C.), Isochinolin 131.
Claus (A.) u. Seelemann (A.), Sulfonss. d. Isochinolins 300.
Claus (A.) u. Wolf (F.), o-ana-Dibromchinolin 130.
Clayton (G. C.), Synthese v. Dihydroxyloxalinen 439.
Clemens (C. F.) siehe: Gooch (F. A.).
Clennell (J. E.), Best. d. Cyans 185. — Best. d. einfachen Cyanide 1132.
Clève, Dichte d. Heliums 149.
Clever (A.) u. Muthmann (W.), Verbb. d. Selens mit d. Arsen 958.
v. Cloedt (E.), siehe: Jannasch (P.).
Clowes u. Feilmann (M. F.), Die durch Flammen hervorgebrachten Atmosphären, in denen die Flammen verlöschen 4.
Clowes (F.), Atembarkeit der Luft, in d. eine Kerze bis zum Erlöschen gebraunt hat 933.
Cluss (A.), Erfolge der Arbeitsweise mit nach Effront in Flufss. akklimatisierter Hefe 192.
Coates jun. (C. E.), siehe: Remsen (I.).
Coggeshall (G. W.), Konstans der Kalomelelektrode 145.
Cohen (E.), Einflufs der Gelatine auf die doppelte Zers. d. Salze 197. — Löslichkeit d. Silberhalogensalze 994.
Cohen (J. B.), siehe: Archdeacon (W. H.). — Siehe: Hirst (H. R.).
Cohen (J. B.) u. Ormandy (R.), Amalgamiertes Aluminium als Reduktionsmittel 349.
Cohn (P.), o-Phenobenzylamin u. Cyklophenylenbenzylidenoxyd 91. — Tetraalkyldiamidoazonaphtalin 929. — Siehe: Knoll (R. J.).

Cohn (S. H.) u. Brandenburger Mühle, Darst. v. Ölfarben 671*. 1184*.
Collan (U.), Best. v. schwefliger Säure u. Schwefels. in d. Verbrennungsprodd. d. Leuchtgases 320.
Collie (J. N.), siehe: Ramsay (W.).
Colson (A.), Erstarren v. Lsgg. bei konstanter Temperatur 5. — Formel von Guye 276.
Comboni u. Manzato, Fluorwasserstoffs. d. Handels 325.
Conroy (J. T.), siehe: Wallach (O.).
Cooke (J. H.), Phosphatlager der Insel Malta 246.
Cooper (W. J.), siehe: Wanklyn (J. A.).
Cope (F.), siehe: Perkin (A. G.).
Coronedi sen. (G.), Pettenkofer'sche Rk. in d. Galle d. Meerschweinchens 740.
Crajkowski (J.), Mikroorganismen im Blute v. Scarlatinakranken 908.
Cremer (M.), Zucker u. Zelle 56.
Crépieux (P.), siehe: Pictet (A.).
Crismer (L.), Analyse der Fettkörper, KW-stoffe u. äth. Öle 1059.
Crookes (W.), Der Schlitz eines Spektroskops 2. — Die Spektra d. Argons 563. — Spektrum d. Heliums 589. — Spektrum v. Ramsay's Verb. d. Argons mit Kohlenstoff 710.
Cross (C. F.), Konst. d. Pektinstoffe 1120.
Cross (C. F.) u. Bevan (E. J.), Fabrikation v. Celluloseacetat 268*.
Cross (C. F.), Bevan (E. J.) u. Smith (C.), Ursprung ungesättigter Verbb. in d. Pflanze 832. — Chem. Vorgänge in der Gerstenpflanze 1129.
Crowther (H. W.), Rossiter (E. C.) und Albright (G. S.), Darst. v. Cyaniden 700*.
Crowther (H. W.), Rossiter (E. C.), Hood (J. J.) u. Albright (G. S.), Darst. v. Ferrocyaniden 805*.
Cundall (J. T.), Dissociation d. fl. Stickstoffperoxyds 523.
Cuoghi (F.), siehe: Setti (G.).
Curci (A.), Biolog. Wrkg. des Thalliums 888. 999.
Curtiss (R. S.), Verss. mit Acetylaceton u. Acetessigäther 287.
Curtius (Th.), Hydrazide und Azide organischer SS. 819. 865. 866. — Benzazid 819. — Hydrazid u. Azid der Hippurs. 866. — Zusätze u. Berichtigungen 868.
Curtius (Th.) u. Blumer (A.), Einw. v. Hydrazinhydrat auf Benzoin u. Desoxybenzoin 533.
Curtius (Th.) und Quedenfeldt (E.), Symm. Dibenzylhydrazin 1080.
Cushman (A. S.), Qualitative Trennung v. Kupfer u. Kadmium 64. 506.

Dahl & Co., Darstellung eines Beizenfarbstoffs 808*. — Darst. grüner Beizenfarbstoffe 1063*.
Dahl (O. W.), siehe: Hancock (W. C.).
Dahms (P.), Markasit als Begleiter des Succinits 983.
Daiber (A.), Auftreten v. Indikan, Indoxylschwefels. u. gepaarter Glykurons. im Harne 309.
Dam, siehe: Van Dam.
Dammer (O.), Handbuch d. chem. Technologie [388].
Darling (Ch. R.), siehe: Young (J.).
Dastre (A.), Zucker und Glykogen der Lymphe 230. — Nicht transportables Glykogen 934. — Löslichkeit d. Fermente in A. 934. — Glykogen d. Lymphe 1127.
Dastre (A.) und Floresco (N.), Verflüssigung d. Gelatine 1163.
Davids, Bakteriengehalt des Flufsbodens in verschiedener Tiefe 899.
Day, Mineralschätze d. Ver. Staaten von Nordamerika 458.
Deerr (N. F.), Latente Schmelzwärme 345.
Defren (G.), Darst. d. p-Äthyltoluols 1152.
Deicke (B.), siehe: Bamberger (E.).
Delacre (M.), Triphenyläthanon u. Triphenyläthanolon 677.
Delaite (J.), Kontinuität d. kolligativen Eigenschaften 78.
Delépine, Hexamethylenamin 32. 33.
Deligny, siehe: Matignon (C.).
Denigès (G.), Nachw. d. Weinsteinsäure mittels Resorcin 256. — Drei neue Reagenzien auf Nitrite 946. — Farbenrk. d. Chlorate 1133. — Cyanimetrische Methode 1060.
Deninger (A.), Methode von Baumann-Schotten 94.
Dennis (L. M.), Krystallisiertes Aluminiumchlorid 564.
Dennstedt (M.) u. Ahrens (C.), Einw. von salpetriger S. auf Inden und Cumaron 113.
Dennstedt u. Ahrens, Verbrennungsprodd. schwefelhaltigen Leuchtgases 198.
Dennstedt (M.) u. Voigtländer (F.), Best. d. Stärke 322. — Beurteilung der einzelnen Mahlprodd. d. Weizens 625.
Desbout (K.), α-Dichlormethylacetylketon 285.
Desch (C. H.), siehe: Evans (R. E.).
Desgrez (A.), Synthese einiger aromatischer Nitrile 398.
Deslandres, siehe: Berthelot.
Deutsche Solvay-Werke, Aufschliefsen v. Cr-, Mn-, u. Sn-Erzen 1061*.
Dewar, siehe: Liveing.
Diamont (J.), Direkte Einführung von Hydroxylgruppen in Oxychinoline 930.
Diatropow, Impfung gg. Hundswut 1170.
Diepolder (E.), Nitrosoäthyltoluidin und Phenylendiamin 106.
Dieudonné (A.), Nitritbildung der Bakterien 539. — Erzeugung v. strömenden

Formaldehyddämpfen für Desinfektionszwecke 607.
Dijken, siehe: Van Dijken.
Dimroth (O.), siehe: Thiele (J.).
Divers (E.) u. Haga (T.), Kaliumnitrososulfat 12.
Dixon (A. E.), Substitutionsderivate des Harnstoffs u. Thioharnstoffs 213. 394.
Dixon (A. E.) u. Doran (R. E.), Derivv. d. Succinyl- und Phtalyldithiocarbimide 159. 395.
Döll (E.), Mineralog. Notizen 982.
Dönitz (W.), Verh. d. Choleravibrionen im Hühnerei 172.
Donald (G.), Ferrocyanide als Beizen für basische Anilinfarben 264.
Donath (E.), Verh. d. Aluminiums gegen W. u. dgl. 589.
Donogany (Z.), Hämoglobin- u. Hämochromogenkrystalle 683.
Doran (R. E.), siehe: Dixon (A. E.).
Dorant (K.), siehe: Engler (C.).
Doremus (Ch. A.), Chemische Geschichte eines Falles v. kombinierter Antimon- u. Arsenvergiftung 793.
Dormeyer (C.), Best. v. Fett in tierischen Organen 578.
Dorn (E.) u. Erdmann (H.), Fluoreszenzspektrum d. Argons 710.
Dorrance (J. J.(, siehe: Noyes (A. A.).
Dorset (M.), siehe: de Schweinitz (E. A.).
Dräer (A.), Pregelwasser 898.
Dragendorff (G.), Beiträge zur gerichtlichen Chemie 1134.
Drechsel (E.), Reduktion alk. Kupferlsgg. durch Eiweifskörper 827.
Drechsler, Chem. Nachweis v. Pferdefleisch 323.
Dresel (E.) u. Lennhoff (J.), Darst. v. Borax 1142*.
Dreser (H.), Pharmakologie des Bromäthyls 999.
Drossbach (G. P.), Intensitätsschwankungen 586. — Ausströmungsgeschwindigkeit v. Gasen 635. — Gasglühlichtoxyde 667. — Verfälschung v. Wurstwaren mit Konserveneiweifs 319.
Ducceschi (V.), Bluteiweifsstoffe d. Hundes 570.
Duclaux (E.), Best. d. Alkohole und der flüchtigen SS. 664.
Duclaux (E.) u. Traube, Stalagmometer 664.
Duden (P.), Darst. v. Hydrazin 69*.
Duden (P.) u. Scharff (M.), Konstitution d. Hexamethylentetramins 1039.
Düll (D.), siehe: Lintner (C. J.).
Düsterbehn (F.), Klein (J.) u. Schkolnik (G.), Reduktion v. Äthern d. Toluolazophenole 766.
Dufau (E.), siehe: Patein (G.).
Duhem (E.), Schwarz in der Baumwollfärberei 264.
Dumble (E. J.), Grahamit in Texas 657.
v. Dungern, Virulenz d. Cholerabacillen 173.
Dunnington (F. P.), Notizen aus dem chemischen Laboratorium d. Universität Virginia 658.
Dunstan (W. R.) u. Boole (L. E.), Das blasenziehende Prinzip d. Crotonöles 799.
Dunstan (W. R.) u. Carr (F. H.), Konst. d. Akonitins 306. — Konst. des Pseudakonitins 536.
Duparc (L.) u. Mrazec (L.), Beryll vom Montblanc 940.
Dupasquier, Trennung des Calciums v. Barium und Strontium 255. — Siehe: Jay (H.).
Dupont (F.), siehe: Papasogli (G.).
Dupont (J.), Vork. einer schwefelhaltigen Substanz im Baumwollsamenöl 385. — Amerikanische Schweineschmalzsorten 544.
Durand (L.), Huguenin & Co., Darst. v. sulfonierten Farbstoffen d. Gallocyaningruppe 208*. — Darst. von substantiven Disazofarbstoffen aus d. Kondensationsprodd. v. Formaldehyd mit Anilin und Tolidin 208*. — Darst. v. substantiven Disazofarbstoffen aus d. Kondensationsprodd. von Formaldehyd mit o-Amidophenol 208*. — Darst. von substantiven Disazofarbstoffen aus d. Kondensationsprodd. v. Formaldehyd mit Dianisidin, bez. Anilin u. Dianisidin 1144*.
Dutto (U.) und Lo Monaco (D.), Metabolismus d. Hunde, welchen die Thyreoidea genommen ist 409.
Duvillier (E.), Dimethylamido-α-caprons. 30. — Äthylhydantoinpropions. 31.
Dyer (B.), Best. d. Stickstoffs 185. 576.
Dyes (W. A.), siehe: Krafft (F.).
Dzimski (O.), siehe: Stoermer (R.).

E., Best. d. N 1056.
Eakins (L. G.) u. Stokes (H. N.), Heulandit u. Smithsonit 1013.
Eakle (A. S.), Allanit u. Turmalin 614. — Sekundäre Mineralbildgg. auf Antimonit 975.
Eakle (A. S.) u. Muthman (W.), Schneebergit 800. 975.
Ebel (L.), siehe: Lellmann (E.).
Eberhard (O.), Die chlorierten α-α-Dithiënyle 1072.
Ebert (H.), Ableitung d. Induktionsgesetze auf energetischem Wege 1111.
Eckenroth (H.), Analyse d. Bleiglanzes 576.
Eckenroth (H.) u. Heimann (R.), Hefe- u. Schimmelpilze an d. Trauben 875.
Edel (M.), siehe: Hirsch (K.).
Edeleanu (L.) u. Enescu, Einwrkg. v. Nitrosodimethylanilin auf Trihalogenphenole 218.

Edeleanu (L.) u. Zaharia (A.), Einw. v. Chloral auf d. Oxyss. 212.
Eder (J. M.), Jahrbuch f. Photographie u. Reproduktionstechnik [202].
Eder (J. M.) u. Valenta (A.), Die verschiedenen Spektren d. Quecksilbers 461. — Das rote Spektrum d. Argons 1027.
Edinger (A.), Darst. v. Alkylrhodanaten d. Chinolins 204*. — Stütze d. Prinzips der Selbstdesinfektion 237. — Best. des Schwefels u. des Chlors mittels Natriumsuperoxyds 505.
Edwards (V.), Praktische Ausführung d. Pelouze'schen Methode 413.
Edwards (W. F.), Molekular- u. Atomrefraktion 337.
Effront (J.), Amylase 163. 696. 1099.
Ehrmann (E.), Farbenindustrie von 1894 518. 851.
Eichengrün, Jodoformin 454.
Einecke (A.), Zus. verschiedener Sorten Beerenobst 376.
Einhorn (A.), Darst. hexahydrierter m-Oxycarbonss. der Benzolreihe 328*. — Darst. v. Hexahydrobenzoës. u. Derivv. derselben 748*.
Einhorn (A.) u. Lumsden (J. S.), Reduktion d. Phenolcarbonss. 292.
Einhorn (A.) u. Sherman (P.), Substituierte Chinolinderivv. 648.
Eisendrath (D. N.), Einfl. v. Äther und Chlf. auf d. Nieren 795.
Ekenberg (M.) und Montén (L.), Abscheidung d. im Wollfett vorkommenden Fettkörper 583*.
Ekenstein, siehe: Van Ekenstein.
Ekker (E. H.), Bildg. v. Natriumhydrosulfit durch d. elektrischen Strom 283.
Ekman (C. D.), Gewinnung von Dextron aus den bei der Holzstoff- u. Holzcellulosefabrikation sich bildenden Sulfitlaugen 702*.
Elbs, Verss. mit Überschwefels. 476.
Elbs (K.) und Schmitz (K.), Darst. von Pinakonen durch Reduktion aromatischer Ketone 287.
Elbs (K.) u. Schönherr (O.), Bildg. von Überschwefels. 750.
Ellis (R. M.), siehe: Noyes (A. A.).
Elsner (F.), Analyse der Ungarsüfsweine 187.
Emich (F.), Bemerkung über Titanstickstoffverbb. 436.
Emilio (C.), Unters. auf Sesamöl im Olivenöl 187.
Emmerling, Best. v. Sand in Mehl etc. 577.
Ende (C.), siehe: Andrews (L. N.).
Enescu, siehe: Edeleanu (L.).
Engel (R.), Einw. d. Salzs. auf Kupfer 995.
Engels (E.), siehe: Stavenhagen (A.).
Engels (K.), Vorläufige Mitteilung 183.
Engler (C.) u. Dorant (K.), Eine Indigobildg. unter d. Wrkg. d. Sonnenlichtes 967.
Engler (C.) u. Jezioranski (L.), Elementare Zus. d. Erdöle 1015.
Erdmann (E.), Färben von Haaren und Federn 206*. — Färben v. Pelzwerk 423.
Erdmann (G.), siehe: Michaelis (A.).
Erdmann (H.), siehe: Dorn (E.).
Eremin (F. A.), Reinigung d. Essigs. auf elektrolytischem Wege 356.
Eriksson (J.), Förderung d. Pilzsporenkeimung durch Kälte 876.
Erlenmeyer (E.), Isomere Bromzimmtss. u. Zimmtss. 646.
Erlenmeyer jr. (E.), Isodiphenyloxäthylamin 762.
Ermengem, siehe: Van Ermengem.
Erp, siehe: Van Erp.
Errera (G.), Einw. d. Hydroxylamins auf Bernsteinsäureanhydrid 862. — Einw. v. Hydroxylamin auf Methylphtalat 863.
Eschbaum, Zers. des toten Blutes 142. — Destilliertes W. 239.
Eschweiler (W.), Darst. v. methylierten Diaminen 70*.
Euler (H.), siehe: Friedheim (C.).
Evans (R. E.) u. Desch (C. H.), Natriumdisulfit 12.
Evesque (E.) u. Lahadie (J.), Best. d. Sublimatgehaltes in Sublimatpapier 662.

Fabian (O.), siehe: Jacobson (P.).
Fagard (A.), Verbb. v. Metalldisulfiten u. Aldehyden 676.
Fahrion (W.), Einw. alkohol. Natronlauge auf d. Eiweifs- und leimgebenden Substanzen 227. — Analyse des Leims u. d. leimgebenden Substanzen 827.
Fairbairn (R.), siehe: Brown (C.).
Fairbanks (Ch.), siehe: Gooch (F. A.).
Fajans (A.), Neue Vanillinsynthese 567.
Fajans (L.), Tannin 577.
Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Darst. von Amidotolylphenylamin 71*. — Darst. v. Trioxynaphtalinsulfos. 72*. — Darst. v. β-Naphtolsulfoss. 203*. Darst. v. Amidonaphtolsulfoss. 203*. — Darst. v. α_1-α_4-Amidonaphtol-β_3-sulfos. 203*. — Darst. v. α_1-α_4-Dioxynaphtalin-α-sulfos. 203*. — Darst. von Amidophenolen der Chinolinreihe 205*. — Darst. von Diphenylnaphtylmethan-Farbstoffsulfoss. 268*. — Darst. von Farbstoffen d. Rosanilingruppe 268*. — Darst. von blauen beizenfärbenden Oxazinfarbstoffen 269*. — Darst. von Azinfarbstoffen aus phenylierten α_1-β_2-Naphtylendiaminen 269*. — Darst. einer β-Amidonaphtoldisulfos. 392*. — Darst. v. α_1-Amido-α_4-naphtol-α_2-β_3-disulfos. 552*. — Darst. v. beizenfärbenden Farbstoffen aus nitriertem Anthrachinon 584*. — Hydroxylierung von Anthrachinon 584*. — Darst. eines gemischten Disazofarbstoffes aus m-Nitrotolidin 584*. — Darst. fuchsinroter

Azofarbstoffe aus d. α_1-α_4-Dioxynaphtalin-mono-, bezw. -disulfos. S 584*. — Darst. blauer basischer Farbstoffe der Rosanilingruppe 632*. 855*. 856*. — Einführung von Hydroxylgruppen in Anthrachinonderivv. 632*. 808*. — Darst. v. Amidophenolsulfoss. 672*. — Darst. v. Nitroderivv. der Amidophenylbenzothiazole 672*. — Darst. von alkylierten Amidophenolderivv. 700*. — Darst. von Farbstoffen, welche gleichzeitig einen Oxazin- und einen Diphenylmethanrest enthalten 703*. — Darstellung eines beizenfärbenden Oxyanthrachinonfarbstoffes 704*. — Darst. von Derivv. des Amidophenols 743*. — Darst. blauer beizenfärbender Farbstoffe 808*. — Einführung von Hydroxylgruppen in die Anthrachinonchinoline 808*. — Darst. v. roten bis violetten Azinfarbstoffen 808*. — Einführung von Hydroxylgruppen in Anthrachinonderivv. mittels Schwefels. in Ggw. v. Bors. 855*. — Darst. eines Oxydationsprod. d. Bromalizarins 855*. — Darst. v. Disazofarbstoffen aus Benzidin etc. und der α_1-α_4-Amidonaphtol-β_3-monosulfos. 855*. — Darst. v. Azinfarbstoffen 855*. — Darst. eines Amidosulfos. des Alizarinbordeaux 856*. — Darst. von β-Naphtylamin-β_2-α_3-β_4-trisulfos., -β_2-β_3-β_4-trisulfos. u. α_1-β_2-β_3-β_4-tetrasulfos. aus β_1-Naphtylamin-α-β_2-β_4-trisulfos. 878*. — Darst. v. alkylierten m-Amidophenolen 879*. — Darst. von Salicylsäurelaktylamidophenylester 879*. — Darst. von m-Oxyphenyl-p-amido-o-toluidin 1023*. — Darst. beizenfärbender Farbstoffe aus α_1-α_3-Dinitronaphtalin 1063*. — Darst. neuer blauer bis grünblauer Azofarbstoffe 1063*. — Darst. grüner basischer Farbstoffe d. Triphenylmethanreihe 1063*. — Darst. v. beizenfärbenden Farbstoffen aus Nitro- und Amidoanthrachinonderivv. 1064*. — Darstellung v. blauen beizenfärbenden Thiazinfarbstoffen 1064*. — Darst. v. nitrierten Azokörpern 1103*. — Darst. von Phenyl-p-amidonaphtol-o-toluidin 1103*. — Darst. beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon 1183*. — Darst. primärer Disazofarbstoffe aus β_1-β_3-Dioxynaphtalin-β_3-sulfos. 1144*.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Darst. v. o-äthylierten 1,3-Ketonsäureäthern 69*. — Darst. der β-Anthrachinons. 72*. — Darst. von α_1-Naphtol-α_2-β_3-disulfos. 204*. — Darst. v. α_1-Naphtol-α_3-sulfos. 204*. — Darst. v. σ-Phenolchinaldinen 204*. — Darst. blauer Farbstoffe auf d. Faser 206*. — Darst. v. Disazofarbstoffen für Wolle 269*. — Darst. roter basischer Azinfarbstoffe 269*. — Darst. saurer Farbstoffe d. Rhodaminreihe 269*. — Darst. v. Azofarbstoffen aus α_1-α_4-Dioxynaphtalin-β_2-β_3-disulfos. 270*. — Darst. eines gelben basischen Farbstoffes der Akridinreihe 270*. — Darst. v. Farbstoffen aus Fluoresceïnchlorid 270*. — Darst. von Oxytoluyls. aus β-Naphtylamindisulfos. G 328*. — Darst. v. Oxytoluyls. aus β-Naphtoldisulfos. G, bezw. Dioxynaphtalinsulfos. G 328*. — Darst. v. trockenem Alizarin in Stücken 670*. — Darst. von Hexaoxyanthrachinon 701*. — Darst. v. schwarzen Disazofarbstoffen aus Dioxynaphtalinsulfoss. 703*. — Darst. v. Beizenfarbstoffen durch Reduktion v. Dinitroanthrachryson 704*. — Darst. von Farbstoffen aus Phtalsäurerhodaminen 856*. — Darst. v. Wolle schwarz u. rotbraun färbenden Azofarbstoffen 1064*. — Darst. bordeauxbrauner Farbstoffe auf der Faser aus Nitrotolidin u. β-Naphtol 1064*. — Darst. v. α-Amidoalizarinsulfos. 1183*. — Darst. eines braunschwarzen Küpenfarbstoffes aus Anthrachryson 1184*.

Farnsteiner (K.), Gewichtsanalytische Zuckerbest. 618.

Faure (C.), Neues stickstoffhaltiges Düngemittel 974.

Faworsky (A.), Isomerisationserscheinungen in d. Reihen d. Carbonylverbb. gechlorter Alkohole 285.

Fay (J. W.), siehe: Fischer (E.).

Fayolle (M.), siehe: Villiers (A.).

Fearnley (J. B.), Darst. wasserdichter Gewebe 1142*.

v. Fedorow (E.), Pseudochroismus und Pseudodichroismus 378. — Rolle d. Granates in einigen Gesteinen 380. — Grundgesetz d. Krystallographie 610. — Theorie der Krystallstruktur 800. — Universaltischchen 938. — Die zu den optischen Axen normalen Schnitte d. Plagioklase 939. — Best. d. optischen Zeichens eines Mineralkörnchens 940. — Bedeutung d. Parameter 940.

Feilmann (M. E.), siehe: Clowes.

Feist (F.) u. Belart (H.), Diacetylaceton 479.

Fenton (H. J. H.), Umwandlung v. Ammoniumcyanat in Harnstoff 442. — Bildg. von Glykolylaldehyd 479. 567. — Eine neue organ. Säure 891.

Fermi (C.) u. Aruch (E.), Neue pathogene Hefeart 164.

Fermi (C.) u. Montesano (G.), Inversion d. Rohrzuckers 712.

Fertsch (F. K.), Marsden (F.) und Schkolnik (G.), Reduktion d. Benzolazokresetole 765.

Filehne (W.), Akute und chronische Kupfervergiftung 793.

Filehne (W.) u. Kionka (H.), Blutgase 933.

[illegible] Umwandlung [illegible] 24.
[illegible] siehe: Lieber[illegible].
[illegible] Fischungen in Deutsch[illegible].
[illegible] Verbb. d. Zucker mit den [illegible] Ketonen 39. — Verbb. d. [illegible] Alkohole mit d. Ketonen [illegible] — [illegible] der Konfiguration auf die [illegible] der Enzyme 313. — Ein neues, [illegible] ähnliches Glucosid 407. — [illegible] ein neuer Heptit 759. — [illegible] Zucker aus Galaktose [illegible] — [illegible] 1038. — Verwandlung des Theobromins in methylierte [illegible] 1068.
[illegible] E. u. Ach (L.), Schwefelhaltige [illegible] der Harnsäuregruppe 1044. — Synthese der Harne und ihrer Methylderivv. 1046.
Fischer (E.) und Fay (J. W.), Idons., Idose, Idit u. Idozuckers. 759.
Fischer (E.) u. Lindner (P.), Enzyme v. Schizo-Saccharomyces 168. — Enzyme einiger Hefen 1048.
Fischer (O.), Aromatische Nitrobasen 103. Bildg. v. Akridin aus o-Nitrodiphenylmethan 112. — p-Diamidobenzylsulfid 112.
Fischer (O.) u. Hepp (E.), Indulingruppe 218. — Einw. v. Alkalien auf p-Nitrotoluolsulfos. 713. — Beziehung d. Induline zu d. Safraninen 714.
Fittig (R.), Umlagerungen bei d. ungesättigten Säuren 442.
Fittig (R.) und Wolff (A.), Isopropylglutolaktons. und Konstitution der Terpenyls. 1034.
Flatau (J.), siehe: Bistrzycki (A.).
Fleck (H.) u. Bassett (L. L.), Reduktion mit Magnesiumamalgam 1073.
Fleifsner (F.), siehe: Lippmann (E.)
Flemming (H.), Dichlorhydrin 636.
Fleurent (E.), Pflanzenalbuminoïde 605.
Flink (G.), Neuer Mineralfund aus Grönland 615. — Braunit und Hausmannit 941. — Kentrolith 942. — Friedelit 943.
Flintoff (R. J.), Rotfärbung bei d. Entwicklung von Anilinschwarz auf Baumwolle 264.
Floresco (N.), siehe: Dastre (A.).
Fock (A.), Krystallographisch-chemische Unterss. 588. 591. — Best. d. Gröfse d. Krystallmolekülls 1146.
v. Fedor (G.), Verh. der Harns. bei Nephritis 797.
Foelsing (A.), Elektrolytische Gewinnung v. natürl. Farbstoffen 265.
Förster (O.), Einw. v. Thiosinnamin auf Quecksilberjodid 994. — Best. d. Senfols 1133.
Fonzes-Diacon, Neue Darst. der Glycerose 676.
Foote (W. M.), Leadhillitpseudomorphosen 610.
de Forcrand, Bildungswärme d. Natriumacetylens 81. — Natriumamid 347. — Thermochem. Unterss. über den Acetessigester 356.
Forestier (H.), Analyse v. Stahl u. Gufseisen 63.
Forster (M. O.), siehe: Tilden (W. A.).
v. Foullon (H.), Mineralog. Notizen 981. — Nickelerzvorkommen 982.
v. Foullon (H. B.), Nickelerzvork. v. Frankenstein in Preufs. Schlesien 248.
Fournier, Darst. v. Diäthylenkohlenwasserstoffen 890.
Fowler (G. J.) siehe: Auden (H. A.).
Fox (W.(, u. Riddick (D. G.), Schwefel in Olen 385.
Fraenkel (C.), Diphtheriebacillus 170.
Fränkel (J.) u. Spiro (K.), Darst. v. Indigo aus Äthylendianthranilsäure 605. 1101*.
Franco (P.), Analcim 801.
François (M.), Einw. d. Anilins auf Merkurojodid 525.
Frank (A.), Betrieb v. Gasmaschinen mit Acetylen 1098.
Frank (E. R. W.), siehe: Zuntz (N.).
Franke (E.), siehe: Pfeiffer (Th.).
Frankfurt (S.) siehe: Schulze (E.).
Franzenau (A.), Freigoldfund aus d. Umgebung v. Brád 659.
Frasch (H. A.), Darst. konzentrierter Salpeters. 1024*.
Fresenius (H.) u. Schattenfroh (A.), Nachw. v. Metallen in fetten Ölen 506.
Fresenius (R.), Nachw. u. Best. d. chlorsauren Kalkes im Chlorkalk 691.
Fresenius (R.) u. Hintz (E.), Best. d. Urans in Phosphors. 693.
v. Freudenreich (E.), Nachw. d. Bacillus coli communis im W. 874.
Freund (E.), u. Grosz (S.), Gerinnung 793.
Freund (E.), Grosz (S.) u. Jelinek (O.), Gerinnung 794.
Freund (M.), Geschichte des Aconitins 1082.
Freund (M.) u. Michaelis (H.), Narcein 303.
Frey (H.), Neue Bildungsweisen u. Darstellungsmethoden v. Triphenylcarbinol. 966. — Neue Bildungsweise v. Nickelkohlenoxyd 992.
Freyer (F.), Best. d. Ameisens. 419.
Friedländer (P.), Nitrochinon 291. — Rk. d. α-Nitronaphtalin-3,8-disulfos. 404. — Isomere Naphtalinderivv. 776.
Friedländer (P.) u. Moszyc (M.), Derivv. d. Benzylamins 92.
Friedländer (P.) u. Schreiber (W.), Derivv. d. Anthranils 294.

Friedländer (P.) u. Weisberg (J.), Oxydation d. Nitronaphtalins 491. — Parasubstituierte α-Naphtoëss. 777.
Friedheim (C.) u. Euler (H.), Best. d. Molybdäns 737. — Mafsanalytische Best. v. Molybdäntrioxyd 738.
Friedheim (C.) u. Michaelis (P.), Trennung d. Arsens v. anderen Elementen mittels Methylalkohol 253.
Friis (F.), Lunde (H.) u. Storch (V.) Rahmsäuerungsmethoden 573.
Frisch (P.), Synthesen in d. Isochinolinreihe 131.
Fritz (G.) und (R.), Identitätsrkk. 798. 1086.
Fromm (E.), Benzylchlorid als Entschwefelungsmittel. 110. — Geschwefelte Abkömmlinge d. Imidodicarbons. 765.
Fromm (E.) u. Junius (E.), Phenylmethyldithiobiuret 107. 108.
Fromm (O.), siehe: Mylius (F.).
Fuchs (F.) u. Schiff (F.), Neue Ammoniakbenzinseife 263. — Unters. v. Mannloch-Dichtungen 383.
Fuchs u. Schiff, Petrolss. 592.
Führer (H.), siehe: Kehrmann (F.).
v. Fürth (O.), Eiweifskörper d. Muskelplasmas 996.

Gaab (K.), siehe: Seubert (K.).
Gabriel (S.) u. Müller (F.), Phtalazin 488.
Gabriel (S.) u. Posner (Th.), Halogenisierte Amine 88. — o-Nitrobenzylrhodanid 140.
Gadamer (J.), Verh. d. Kaliumchromates gg. Aluminiumsulfat 1067.
Gantter (F.), Nachw. v. Blutflecken 258. 323. — Gasvolumetrische Best. d. Glycerins 695.
Gardner (W. M.), siehe: Hummel (J. J.).
Garelli (F.), Neue Ausnahmen v. Gefrierpunktsgesetz 427. — Kryoskopisches Verh. v. Substanzen v. ähnlicher Konst. wie das Lösungsmittel 427. — Feste Lsgg. 987. — Siehe: Ciamician (G.).
Garrod (A. E.), Färbung v. Harnsäurekrystallen im Harnsedimente 52.
Gassmann (Ch.) u. Krafft (E.), Eugenolderivv. 773.
Gaud (F.), Quantitative Glucosebest. 258.
Gautier (H.), siehe: Moissan (H.).
Gazan, siehe: Société Jeancard.
Geerligs (H. C. P.), Einfl. d. Glucose auf d. Zuckerverluste 191. — Aug-Khak, ein chinesischer Pilzfarbstoff zum Färben v. Efswaren 469. — Zuckerbildg. aus Reis durch Pilze 872. 1019.
Geigy (J. R.) & Co., Darst. grüner bis blauer Farbstoffsulfoss. d. Diphenylnaphtyl- u. Triphenylmetanreihe 270*. — Darst. v. beizenfärbenden Azofarbstoffen aus Pyrogallol 632*.
Geifsler (E.), Arsenprobe d. Arzneibuches 947.
Geldard (J.), siehe: Perkin (A. G.).
Gennari (G.), Rotationsdispersion d. Nikotins u. seiner Salze 973. — Siehe: Nasini (R.).
Georges, Nachw. v. Alaun in Weinen 416.
v. Georgievics (G.), Lehrbuch d. Farbenchemie [1182].
v. Georgievics (G.) u. Löwy (E.), Färbeprozefs 195.
Gérard (E.), Cholesterine d. Kryptogamen 229.
Gerilowski (D.), siehe: Hantzsch (A.).
Gerlach (M.), Verh. d. wasserlöslichen Phosphors. gg. absorbierende Bestandteile des Bodens 839.
Gerland (B. W.), Kuhlmann's Wagen mit Spiegelablesung 410.
Gerock (J. E.), siehe: Schneegans (A.).
Gesellschaft für Chemische Industrie, Darst. v. schwarzen Polyazofarbstoffen aus Dioxynaphtoëmonosulfos. 270*. — Darst. von Oxyleukobasen d. Triphenylmethanreihe 744*. — Darst. eines wasserlösl. Safraninazofarbstoffs 1184*.
Gesellschaft F. W. Clark u. Co., App. zum Destillieren kontinuierlich zugeführter Fll. 1024*.
Giacomelli (L.), Trennung d. Chroms v. Eisen 186. — Qualitativer Nachw. d. Schwefligsäureanhydrids neben Kohlensäureanhydrid u. Schwefels. 545.
Giglio (G.), siehe: Antony (U.).
Gildemeister (E.), Ätherische Öle 139.
Girard (A.) u. Lindet (L.), Zus. d. Trauben 510.
Giovanni (P.), Zus. einiger Pflanzenfarbstoffe, welche zur Färbung v. Nahrungsmitteln verwendet werden 238.
Gladin (G.), siehe: Pawlowsky (A.).
Gladstone (J. H.), Spezifische Brechung u. periodisches Gesetz 1111.
Gladstone (J. H.) u. Hibbert (W.), Molekularrefraktion gelöster Salze u. Säuren 336. 557.
Glan (R.), Reduktionserscheinungen nicht diabetischer Harne gegenüber alkal. Wismuttartratlsg. 694.
Glendinning (P. A.), Best. der Maltose 950.
Gley (E.), Physiol. Wrkgg. d. Ouabaïns. 934.
Glock (A.) & Co., Neues Kohleverfahren 197.
Glücksmann (C.), Blausäurebest. in den offizinellen Wässern 185. 842. — Fundamentalanschauungen d. theoretischen Chemie [201]. — Die sogen. „künstlichen" Mineralwässer 242.
Gmelin (M.), Nitrosodiphenylphenylendiamin 107.
Godeffroy (R.), Pyrogalluss. 159.

Godlewski (E.), Nitrifikation 872.
Goerlich u. Wichmann, Darst. v. Ferrocyanalkalien 742*.
v. Görne (F.), Rolff'sche Butteruntersuchungsmethode 694.
Goldbach (W.), siehe: Herzfeld (A.).
Goldberg (A.) und Siepermann (W.), Darst. von Rhodansalzen 1102*.
Goldschmidt (C.), Benzylidenacetophenonderivv. 41 — Diphenylisoxazol 1080.
Goldschmidt (H.), Molekulare Löslichkeitserhöhung 146. — Isomere Diazoverbb. 818. — Siehe: Van't Hoff (J. H.).
Goldschmidt (H.) und Röder (L.), Aldoximsalz 820.
Goldschmidt (K.), Dichlorbenzylidenaceton 405.
Goldschmidt (V.), Phosgenit 614. — Polarstellen am zweikreisigen Goniometer 940.
Goldsmith (E.), Mineralien 1177.
Goldstein (J.), Addition v. aromatischen Basen an Benzal- und Furfuralmalonsäureester 216.
Gomberg (M.), Einw. einiger anorgan. Cyanide auf Chlorcaffeïn 305.
Gonnermann (M.), Diastatisches Ferment in der Zuckerrübe 1048.
Gooch (F. A.) u. Clemons (C. F.), Best. d. selenigen Säure durch Kaliumpermanganat 412. 576.
Gooch (F. A.) und Fairbanks (Ch.), Best. d. Halogene in einem Gemenge v. Silbersalzen 413. 576.
Gooch (F. A.) u. Phelps (J. K.), Best. d. Kohlendioxyds 577.
Gooch (F. A.) und Reynolds (W. G.), Reduktion der Säuren des Selens durch Jodwasserstoff 751.
Gooch (F. A.) und Waldo (L.), Red. v. Aluminiumverbb. durch Elektrolyse auf schmelzflüssigem Wege 807*.
Gordon (V.), Absorption d. Stickoxyduls in W. u. in Salzlsgg. 957.
Gorter (K.), Cytisin 846.
Goske (A.), Analyse v. Schmalz 258.
Gotschlich (E.), Hygienische Bedeutung des Hausschwammes 902. — Cholerähnliche Vibrionen bei schweren Brechdurchfällen 904.
Gotschlich (E.) und Weigang (J.), Virulenz und Individuenzahl einer Cholerakultur 903.
Gottlieb (R.), siehe: Bondzyński (S.).
Gourfein (D.), Toxische Substanz aus den Nebennieren 653.
Goyder (G. A.), Cyanidprozeſs 579. 625.
Graeff (F.), Prehnit und Datolith vom Fuchsköpfle 245.
de Gramont (A.), Direkte Spektralanalyse von Mineralien 462. — Spektralanalyse fester Verbb. 1055.
Grandval (A.) und Lajoux (H.), Senecionin und Senecin 186.
Granger (A.), Einw. der Halogenverbb. des Phosphors auf metallisches Kupfer 889.
Granger (J. D.), Synthese des β-Propylpiperidins 137.
Gray (G. W.), Gerbstoffe 200.
Green (R.), Einfl. d. Lichtes auf Diastase 571.
Greenwood (J.), Fabrikation v. Ammoniaksoda 805*.
Greeves (A.), siehe: Wynne (W. P.).
Gregor (G.), Konst. des Resacetophenons 677.
Gréhant (N.), Giftigkeit d. Acetylens 998.
Grell (F.), Dinitrobenzoëss. 1154.
Griffiths (A. B.), Ein brauner Farbstoff in den Flügeldecken von Curculio cupreus 52.
Griffiths (A. B.) u. Platt (C.), Pelageïn 870.
Grigge (G.), Fehlerquelle bei d. Unters. d. Harns auf Traubenzucker 322.
Griggi, Entdeckung von freier Salicyls. in Salol 948.
Grimaux (E.), Einw. von Chlorzink auf Resorcin 362. 863.
Grindley (H. S.), siehe: Jackson (C. L.).
Grittner (A.), Kohlenunters. 259.
de Groot (J.), Eiseneiweiſsverbb. 242. — Liquor ferri albuminati Dr. Gram 499. — Ferratin und Eisenalbuminat 1170.
Groſs (A.) u. Leitersdorfer (S.), Darst. einer Seife 206*.
Gross (Th.), Verss. mit Silbersulfid 353.
Grosz, Mikrochem. Farbenrkk. der Harnsedimente 176.
Grosz (S.), siehe: Freund (E.).
Groth (P.), Molekulare Symmetrie und Asymmetrie 1028.
Gruber (M.), Nachw. von Mutterkorn in Mehl und Brot 908.
v. Grueber, Untersuchungsmethoden der Kunstdüngemittel 695.
Grünfeld (A.), Sphacelinsäurewirkungen 175.
Grützmacher (F.), Reduktion der Angaben von Quecksilberthermometern aus Jenaer Glas, sowie aus Resistensglas auf die Luftthermometer 334.
Grützner (B.) und Höhnel (M.), Metaplumbate d. Erdalkalien 993.
Grützner (R.), Aschenanalyse d. Bulben v. Odontoglossum crispum 142.
v. Günthert (O.), siehe: Hell (C.).
Guerbet (M.), Isocamphols. 534.
Guérin und Macé, Diphtherieantitoxin 574.
Guillot, siehe: Massol.
Guinchant (J.), Leitfähigkeit einiger β-Ketonsäureester 75. — Darstellung und Leitfähigkeit neuer Cyanmethinester 336. — Verbrennungswärme einiger β-Ketonester 587.

Gunning (J. W.), Wasserbest. in Rohzuckern 948.
Gurgenjanz (G.) und v. Kostanecki (S.), Neues Reduktionsprod. d. Xanthons 721.
Gutzeit (C.), siehe: Claus (A.).
Guye (Ph. A.) und do Amaral (A. P.), Drehungsvermögen einiger Amylderivv. 75. 276.
Guye (Ph. A.) und Jordan (Ch.), Ester d. aktiven α-Oxybutters. 157.
Guyot (A.), siehe: Haller (A.).

Haaf jun. und Traczewski, Extraktion der Schilddrüse 1054.
de Haas (R. N.), Partielle Oxydation einiger sekund. u tertiärer Amine 1120.
de Haas (R. W. T.) und Tollens (B.), Oxycellulose 358. — Unters v. Kokosnußschalen 359. — Pektinstoffe 869.
Haddon (E.), siehe: Cazeneuve (P.).
Haefele (P.E.), Andalusit vom Pitzthale 732.
Haegler (C. S.), Agarbereitung 164.
de Haën (E.), Darst. v. Alkalisuperoxyd, bezw. Erdalkalisuperoxyd 1024*.
Haeussermann (C.) und Teichmann (H.), Diamidobenzoëss. 43.
Haga (T.), siehe: Divers (E.).
Hagemann (W.), Emaillieren v. Metallgegenständen 702*.
Hagen (M.), Neuerung an Extraktionsapp. 1108.
v. Hahn (Ch.), Elektrometallurgie d. Aluminiums in Amerika 910.
Halenke (A.) u. Möslinger (W.), Analyse v. Most u. Wein 511.
Hall (W. J.), siehe: Noyes (A. A.).
Haller (A.), Acetylcyanessigester 83. — Einw. v. Phenylisocyanat auf Camphols. 216. — Oxydationsprodd. d. Benzyliden- und Benzylcamphers 364. — Einw. von Phenylisocyanat auf einige Säuren und Ester 442.
Haller (A.) und Guyot (A.), Diphenylanthron 363.
Haller (A.) und Minguin (J.), Natriumalkoholate 129.
Hallopeau (L. A.), Saure Ammoniumnatriumwolframate 211. — Parawolframs. 354.
Hallström (K. Th.), Samen der Myristicaceen 1051.
Halphen (G.), Analyse d. Fettkörper 419.
Hambly (F. J.), siehe: Walker (J.).
Hamburger (K.), Einw. d. Speichels, d. Pankreas- u. Darmsaftes, sowie d. Blutes auf Stärkekleister 164.
Hamel Roos, siehe: Van Hamel Roos.
Hammerl (H.), Füllung d. Chromsäureelementes 881.
Hancock (W. C.) und Dahl (O. W.), Chemie d. Lignocellulosen 358. 439.
Handmann (M.), Kosotoxin 654.
v. Hankó (W.), Aufbewahrung von Carbols. 242.
Hanks (W. G.), Gay-Lussit-Varietät 658.
Hansen (E. Ch.), Gärungsindustrie 871.
Hanssen (C. J.), Reform in chemischen, physikalischen und technischen Berechnungen 341. 635.
Hantke, Stickstoffhaltige Körper in Bierwürzen 1022
Hantzsch (A.), Isomerieerscheinungen auf dem Gebiete der Azokörper 98. — Diazoniumverbb. 487. — Stickoxydschweflige Säure 1124.
Hantzsch (A.) und Gerilowski (D.), Diazosulfanils. und ihre stereoisomeren Salzreihen 818.
Hantzsch (A.) und Mai (L.), Phenylimidokohlensäureäther 95. — Imidokohlensäureäther u. die sogen. normalen Cyansäureäther 1043.
Hantzsch (A.) und Schultze (O. W.), Derivv. d. Benzoldiazocarbonss. 864.
Hantzsch (A.) und Semple (W.), Oxysulfazotins. oder Stickoxyddisulfons. 1123.
Hare (C. L.), Qualitative Trennung der Metalle der Eisengruppe 322.
Hargreaves (J.), Hargreaves-Bird'sche elektrolytische Zelle 910.
Harley (V.), siehe: Tangl (F.).
Harris (C. D.), as-Phenylhydrazinessigester 102.
Harries (H. B.), siehe: Smith (E. F.).
Hart (E.), Kondensation d. Salpeters. 323. Dest. der Salpeters. 324. — Reinigung von Beryllsalzen 590.
Hart (P.), Behandlung v. Zinkerzen 384.
Hasse (E.), Entfilterung von Werkblei mit magnesiumhaltigem Zink 850.
Hasterlik (A.), Unters. v. Fleisch 878.
Hausdorff (G.), Regulierhahn 273.
Hauser (A.), Kynurensäurebildung im Organismus 655. — Phosphorwrkg. 999.
Heath, Kupferproben am Obernsee 417.
Heath (G. L.), Best. des S in raff. Cu 1055.
Heber (E.), Henrich (F.) u. Schwarz (C.), Reduktion der Toluolazokresetole 768.
Heberlein (G.), siehe: Rupe (H.).
Hébert (A.), Pflanzensaft 931.
Hecke (L.), Nährstoffaufnahme der Kartoffelpflanze 688.
Heckel, Peptonurie nach Serumbehandlung d. Diphtheritis 177.
Hedin (S. G.), Best. isosmotischer Konzentrationen durch Zentrifugieren von Blutmischungen 147.
Hefelmann (R.), Wägungsform d. Kupferoxyduls bei Zuckerbest. 1091. — Fleischkonserven 1166.
Heffter (W.), Abkömmlinge der Anthracen-β-monosulfos. u. das Anthrathiol 777.

Hehner (O.) u. Mitchell (C. A.), Neue thermische Methode zur Prüfung der Fette 467.
Heider (A.), Wasserprobe aus d. Gaukhane-See in Persien 687.
Heilbronner (M.), Jodoniumbasen aus o-Jodtoluol 483.
Heiler (H.), siehe: Beckurts (H.).
Heimann (R.), siehe: Eckenroth (H.).
Heise (R.), Kermesbeeren- und Kermesschildlausfarbstoffe 606.
Hell (K.), Eugenolderivv. 774. — Anethol 816. — Einw. des fein verteilten Silbers auf halogenierte Fettss. 1032.
Hell (K.) und v. Günthert (O.), Einw. des Broms auf Anethol 816.
Hell (K.) u. Portmann (B.), Derivv. d. Isoeugenols 774.
Hell (K.) u. Weinzweig (S.), Einw. d. fein verteilten Silbers 1076.
Heller (H.), Harzölkunstfirnis 853.
Helm (G.), Grundzüge d. mathematischen Chemie [854].
Helm (O.), Gedanit, Succinit 181.
Helmers (O.), Trennung der Tumenole 744*.
Helmhacker (R.), Goldseifen d. rechten Amurufers 249.
Henderson (J.), siehe: Walker (J.).
Henneberg, siehe: Rietschel.
Henrich (F.), siehe: Heber (E.).
Henriques (R.), Trennung v. Steinkohlenteer- und Petroleumkohlenwasserstoffen 190. — Kautschuk 1178.
Henry (L.), Synthese v. nitrierten Alkoholen 156.
Henry (L.), Nitrierte Alkohole 525. — Berylliumcarbid 1067.
Henssen (O.), Spaltpilzarten auf Nierenextraktnährböden 168.
Hepp (E.), siehe: Fischer (O.).
Heräus (W. C.), Pyrometer 425. — Le-Chatelier-Pyrometer 1028.
Herbig (A.), siehe: Wallach (O.).
Herbig (W.), Unters. des Wollfettes 549. 621. — Wollfettunterss. 1096.
Herfeldt (E.), siehe: Burri (R.).
Herfeldt (E.) und Stutzer (A.), Gehalt der Kaffeebohnen an Fett, Zucker und Kaffeegerbs. 573.
Hergt (O.), Darst. fester Kohlens. 11.
Herlant, Westafrikanischer schwarzer Pfeffer 319.
Herseljn (M.), siehe: Rietsch (M.).
Herz (F. J.), Fettgehalt in der Milch und in den daraus bereiteten Limburger Käsen 1006.
Herzfeld (A.), Anwend. d. Tollens'schen Formaldehydlampe in der Zuckerfabrikation 324. — Verh. d. Oxals. während d. Einmietung v. Rübenblättern 1098. — Geldwert d. Zuckerrübenblätter 1098.
Herzfeld (A. und W.), Reaktionsprod. v. Glucose und Semicarbazid 1038.
Herzfeld (A.) und Goldbach (W.), Ursache der Graufärbung d. Rohrzucker 666.
Herzfeld (A.) und Möller (G.), Darst. klar bleibender Speisesirupe 667.
Herzfelder (A.), Einw. von Schwefel auf a-Nitronaphtalin 365. 447.
Herzig (J.), Quercetin und seine Derivv. 133.
Herzig (J.) und Meyer (H.), Best. des Alkyls am Stickstoff 678.
Hess (A.), Camphorons. 1159.
Hesse (O.), Chinaalkaloide 138. — Hydriertes Cinchonin 226. — Rinde und Blätter von Drimys granatensis L. 496. — Physcihydron u. Protophyscihydron 497. — Phenylcumalin und Pseudodicotoïn 972. — Chemie des Rhabarbers 1088.
Heuck (R.), Nitrierte Furfurderivv. 761. — Kondensation von aromatischen Aldehyden mit Cyanacetamid, Malonamid und Malonitril 762.
Heucke (K.), Reinigung v. Melasse 702*.
Heusler (F.), Best. des Schwefels im Petroleum 61.
Heusler (Fr.), Reinigung und Entschwefelung v. Mineralölen 1142*.
v. Heyden Nachf. (F.), Darst. von geruch- und geschmacklosen Stoffen aus phenolartigen Körpern 520*. — Darst. v. wasserlöslichen Aluminiumammoniumsalicylat 672*.
Heyl (G.) und Meyer (V.), Eine Synthese ungesättigter aromatischer Säuren 489.
Hibbert (W.), siehe: Gladstone (J. H.).
Hibbs (J. G.), siehe: Smith (E. F.).
Hicks (E. F.), Bildg. v. Citronens. durch d. Oxydation v. Rohrzucker 891.
Hiepe, Fraktionierte Gärung des Rohrzuckers mit reinen Hefen 934.
Hilger (A.) und Mai (C.), Farbstoff der Kermesbeere 1083.
Hill (E. A.), Argon 11. — Argon u. Helium 1112.
Hill (H. B.) und Torray (J.), Bildg. v. s-Trinitrobenzol und p-Nitrophenol 1117.
Hill (J. K.), Fabrikation von Seife und Glycerin 1104*.
Hill (R. W.), Rauchende Schwefels. 578.
Hillebrand (W. F.), Calaverit 611. — Warnung gegen den Gebrauch v. fluorhaltigem Wasserstoffsuperoxyd bei der Titanbest. 844.
Hiltner (L.), Bedeutung d. Wurzelknöllchen v. Alnus glutinosa für d. Stickstoffernährung dieser Pflanze 682.
Himly, Ölen d. Getreides 1167.
Himmelbauer (R.), Pyrazolonderivv. 35.
Hinman (B. C.), siehe: Moses (A. J.).

Hinsberg (O.), Derivv. des Diphenylsulfons 140.
Hinsberg (O.) und Strupler (A.), Benzolsulfamide und gemischte sekundäre Amine 642.
Hintz (E.), siehe: Fresenius (R.).
Hirsch (K.) und Edel (M.), Phenylhydroxylaminvergiftung 1168.
Hirschfeld (F.), Acetonurie und Coma diabeticum 451.
Hirschsohn (E.), Rk. auf Gurjunbalsam 694. — Nachw. des Kolophoniums im Guajakharz und im Tolubalsam 694. — Prüfung d. Capaivabalsams auf Kolophonium 694. — Nachw. von fettem Öl im Copaivabalsam 694.
Hirst (H. R.) u. Cohen (J. B.), Formylderivv. aromatischer Amine 531. — Eine Modifikation v. Zinke's Rk. 532.
Hitchcock (F. R. M.), Wolframate und Molybdate d. seltenen Erden 14. 284.
Hite (H. B.), App. zur Best. v. Molekulargewichten nach der Siedepunktsmethode 342.
Hobein, Chinesischer Talg 620.
Hobbs (W. H.), Krystallform d. Borneols und Isoborneols 299. — Mineralogische Notizen 611.
Hodgkinson (W. R. E.), Vorlesungsapp. 1026.
Hodgkinson (W. R. E.) und Bellairs (N. E.), Reaktionen von Ammonsalzen 209.
Hoeber (L.), Lebensdauer d. Cholera- u. Milzbrandbacillen in Aquarien 171.
Höft (H.), Ist das Schleudern bei Milchfettbestimmungsmethoden entbehrlich? 419. — Fettbest. 465.
Höhnel (M.), siehe: Grützner (B.).
Hofer (H.), siehe: von Miller (K.).
Hoff, siehe: Van den Hoff.
Hoff, siehe: Van't Hoff.
Hoffmann (L.), Marmorlager von Auerbach 250.
Hofmann, Traub & Co., Darst. v. Wismutoxyjodidgallat 1061*.
Hoffmann (K. A.) und Wiede (O. F.), Nitrosoverbb. d. Eisens 435.
Hofmann (W.), Nitrosophenylnaphtylamin 107.
Hohenadel (M.), Sagapen 500.
Hoitsema (C.), Palladium und Wasserstoff 154. — Gleichgewicht im System $HgO—SO_3—H_2O$ 748.
Holde (D.), Nachw. unverseifbarer Öle in fetten Ölen 620. — Harzgehalt und Verharzungsfähigkeit d. Mineralschmieröle 629. — Schmierölunterss. 1097.
Holde (D.) und Ruhemann (A.), Chlorgehalt v. Adeps Lanae 629.
Holleman (A. F.), Freiwillige Zers. der unterschwefligen S. 279. — Phenylnitromethan 1151.
Hollrung (M.), Bekämpfung der Rübenmüdigkeit durch Kalisalze 1137.
Holm (E.), Titrierung mit Kalkw. 660.
Holmquist (P. J.), Pyrochlor v. Alnö 457. — Diabas vom Ottfjäll 943.
Hood (J. J.), Extraktion v. Metallen 1142*. — Siehe: Albright (G. S.). — Siehe: Crowther (H. W.).
Horne (W. D.), Entkohlung d. Knochenkohle 324.
Hornig (J. F. G.), Darst. d. Cyanide d. Alkali-, bezw. Erdalkalimetalle 742*.
Howe, Vorgänge beim Härten d. Stahles 961.
Howe (W. T. H.), s.: Penfield (S. L.).
Howell (E. E.), Meteorite v. Dana Iñez und Llano del Inca 460. — Zwei neue Meteorite 801.
Hubert (A.), siehe: Nivière (G.).
Hucho, Ist das Schleudern bei Milchbestimmungsmethoden entbehrlich? 465.
Hudson, siehe: Lott.
Hüfner (G.), Löslichkeit d. Kohlenoxydgases in Hämoglobinlsgg. 308. — Dissociation d. Kohlenoxydverb. d. Blutfarbstoffes u. Giftwrkg. d. Alkaloide 308.
Huggenberg, Fälschungen in Deutschland 422.
Huggins (W.), Solares u. irdisches Helium 282. — Helium 462.
Hughes (J.), Best. des W. in Handelsproben von Ammonsulfat 412. — Fütterungsverss. mit indischen Erbsen 689.
Hugot (G.), Alkaliphosphide 524.
Hugounenq (L.), Einw. d. W. u. A. auf Aluminium 151. — S.: Cazeneuve (P.).
Huguenin, siehe: Durand (L.).
Huizinga (D.), Darst. d. Glykogens 309.
Hummel (J. J.), siehe: Perkin (A. G.).
Hummel (J. J.) und Gardner (W. M.), Beizen v. Wolle mit Chrom 263.
Hummel (J. J.) u. Perkin (A. G.), Die färbenden Eigenschaften einiger indischer Farbstoffe 265.
Hundeshagen (F.), Jodhaltige Spongien u. Jodospongin 570.
Hutcheson (J. F.), s.: Mac De Mackey (W.).
Hyatt (W. H.), Darst. einer gut deckenden Bleisulfat-Anstrichfarbe 272*.

Igelström (L. J.), Lamprostibian, Chloroarsenian, Elfstorpit v. d. Sjögrube 458. — Magnetostibian 614. — Mineralogische Notizen 733. — Thallium u. Molybdän 981.
Ilosvay von Nagy Ilosva (L.), Neue Reagensien des Wasserstoffsuperoxydes 734. — Verh. d. Wasserstoffsuperoxydes u. d. salpetrigen S. 734.
Ihle, Wrkg. d. salpetrigen S. im Grove-Element 428.
Ilinski (M.), Nachw. v. Kobalt 662.

Ingersoll (Ch. A.), Hemimorphe Wulfenitkrystalle 615.
Ingle (H.), siehe: Thiele (J.).
Ingle (H.) u. Mann (H. H.), Neue Modifikation d. Benzilosazons 223. 398.
Inostranzew (A.), Primäre Lagerstätte d. Platins im Ural 976.
Irwin (W.), Konstitution d. Gasanreicherer 387.
Ishewsky u. Nikitin, Nachw. d. Arsens bei Ggw. organ. Stoffe 947.
Ishewski u. Radswizki, Best. kleiner Mengen Quecksilber 803.
Istrati (C. J.), Rumänit 613.
Itallie, siehe: Van Itallie.

Jackson (C. L.) u. Grindley (H. S.), Einw. v. Natriumalkoholaten auf Chloranil 923.
Jackson (C. L.) und Oenslager (G.), Phenochinon 483.
Jacobson (P.), Reduktion v. Azophenoläthern 715. 765. — Reduktionsprodd. v. Azoverbb. 1155.
Jacobson (P.) u. Fabian (O.), m-Azotoluol u. seine Reduktionsprodd. 1156.
Jacobson (P.) u. Lischke (W.), o-Methylazobenzol u. seine Reduktionsprodd. 1155.
Jacobson (P.) und Nanninga (A. W.), m-Methylazobenzol u. seine Reduktionsprodd. 1155.
Jacobson (P.), Michaelis (K.) u. Nanninga (A. W.), Zwei unsymmetrische Dimethylazobenzole 1156.
Jaeglé (G.), siehe: Königs (W.).
Jaennigen (M. M.), Darst. der Doppelsulfide d. Aluminiums, bezw. Magnesiums mit den Alkalien oder Erdalkalien 205*.
de Jager (E.), Caseïnbest. in der Kuhmilch 578.
Jagerspacher (C.), Formazylverbb. 100.
Jagerspacher (C.) u. Bamberger (E.), Gemischte Azokörper 100.
Jahn (H.), Grundrifs d. Elektrochemie [388]. — Berichtigung 563.
Jakimowicz (P.), Darst. von Thymolphtalid 762.
Jalowetz (E.), Isomaltose 1120.
Jannasch (P.) u. v. Cloedt (E.), Quantitative Metalltrennungen in alk. Lsg. durch Wasserstoffsuperoxyd 64.
Jannasch (P.) u. Kammerer (H.), Quantitative Metalltrennungen in alk. Lsg. durch Wasserstoffsuperoxyd 254. — Quantitative Analyse d. Bleiglanzes 256.
Jannasch (P.) u. Röttgen (A.), Best. d. Fluors durch Austreiben desselben als Fluorwasserstoffgas 413.
Jannasch (P.) u. Rose (E.), Metalltrennungen 546.
Jannasch (P.) u. Schmitt (F.), Metalltrennungen in einem Chlorwasserstoffstrome 414.
Jannasch (P.) u. Wigner (J. H.), Monoäthyltrimethylbenzol 815.
Japp (F. R.) u. Lander (G. D.), Kondensation von Benzil mit Acetessigsäureäthyläther 532.
Jarry (R.), siehe: Villard (P.).
Jaubert (G. F.), Naphtalsäure 127. — Phenolnaphtaleïn 128. — Beziehungen d. Safranine zu d. Mauveïnen und Indulinen 400. — p-Ditolylamin 531.
Jay (H.), Die flüchtigen SS. d. Weine 261.
Jay (H.) u. Dupasquier, Best. der Borsäure 505.
Jean (F.), Darst. von Äthylamin 27. — Erkennung u. Best. d. Schwefelsäure im Leder 421. — Analyse des Schweineschmalzes 621.
Jelinek (O.), siehe: Freund (E.).
Jensch (E.), Kupferlasurgruben bei Wallerfangen 67.
v. Jeremejeff (P.), Pseudomalachit 1009. — Anglesit 1010. — Pseudomorphe Umwandlung d. Arsenoliths in Realgar 1010. — Pseudomorphose v. Brauneisen nach Markasit 1010. — Berylle 1010. — Pseudomorphosen v. Vesuvian nach Epidot 1010. — Pseudomorphosen v. Klinochlor nach Epidot 1011. — Pseudomorphosen von Magneteisen nach Perowskit 1011. — Pseudomorphosen von Ilmenit nach Perowskit 1011.
Jewett (F. F.), Vorrichtung zum Auswaschen v. Ndd. mit h. W. 330.
Jezioranski (L.), siehe: Engler (C.).
Joclét (V.), Kunst- u. Feinwäscherei [670].
Jörgensen (A.), Ursprung der Alkoholhefen 539.
Jörgensen (G.), Borsäurebest. durch Titrieren 803.
Joffre (J.), Anw. v. Superphosphaten 374.
v. John (C.), Noritporphyrit 943. — Zus. d. Pyrope 983. — Salze v. Kalusz und Aussee 983. — Steierische Graphite 983.
John (W.), siehe: Perman (E. P.).
Jolles (A.), Best. d. Kalkes im W. 617. — Nachw. v. Quecksilber im Harn 737. — Nachw. v. Urobilin im Harne 846.
Jolles (M.) u. Winkler (F.), Margarine u. Margarineprodd. 174.
Joly (A.) u. Leidié (E.), Einwrkg. der Wärme auf die Alkalidoppelnitrite der Platinmetalle 211.
Jones (H. C.), Best. v. Ameisens. durch Titration mit Kaliumpermanganat 418. — Kryoskopische Beziehungen verd. Lsgg. v. Rohrzucker u. Äthylalkohol 881. — Gefrierpunktserniedrigung verd. wss. Lsgg. v. Nichtelektrolyten 1148.
Jones (W.), Sulfonphtaleïne 926.
Jordan (Ch.), siehe: Guye (Ph. A.).

Jordis (E.), Analyse durch Elektrolyse in milchsaurer, bezw. glykolsaurer Lsg. 411.
Jorissen (W. P.), siehe: Van't Hoff (J. H.).
Jovitschitsch (M.), Oxydation des Isonitrosoacetessigesters durch Salpeters. 82. — Oxydationsprod. des Oximidomethylisoxazolons 865. — Einw. v. salzsaurem Hydroxylamin auf Isonitrosoaceton 1120. — Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf Isonitrosoacetessigester 1121. — Darst. d. Isonitrosoacetessigesters 1122.
v. Jüptner (H.), Unters. von Eisen und Stahl 1057.
Jürgensen (R.) u. Bauschlicher (A.), Gewinnung von Aceton aus Acetonölen 1102*.
Jungmann (E.), Mehl u. Brot 727.
Junius (E.), siehe: Fromm (E.).
Jutt (J.), Verb. d. Blutfarbstoffes mit d. Schwermetallen 683.

Kämmerer (H.), Konservierungsmittel d. frischen Fleisches 877.
Kämmerer (H.) u. Schlegel (H.), Verunreinigung d. W. d. Pegnitz 318.
Kahlbaum (G. W. A.), Werden mit der dynamischen Methode d. normalen Siedepunkte oder abnormen Kochpunkte überhitzter Fll. gemessen? 428.
Kahlenberg (L.), Komplexe Tartrate 705.
Kaiser (E.), Kupferglanzzwilling 1009. — Siehe: Laspeyres (H.).
Kalischer (G.), Konst. der Isonitrosoketone 393. — Darst. d. Diamidoacetons 393.
Kalle & Co., Darst. v. m-Kresol 327*. — Darst. v. α_1-α_4-Dioxynaphtalin-β_2-sulfos. 744*. — Darst. von α_1-Naphtol-β_3-α_4-disulfos. 744*. — Darst. der α_1-Naphtylamin-β_3-α_4-disulfos. 1142*.
Kammerer (H.), siehe: Jannasch (P.).
Karasek (A.), Erzeugung von Azofarben in d. Faser 912.
Karlinsky (J.), Bakterien der Thermalquellen 873.
Kassner (G.), Unterss. über die Orthoplumbate d. Erdalkalien 993. — Gewinnung u. Trennung von Rohrzucker aus unreinen Zuckerlsgg. 1020. — Darst. v. Erdalkalisalzen d. Polybleiss. 1024*. — Darst. v. Bleioxyd 1061*.
Kastle (J. H.) u. Keiser (B. C.), Best. d. Affinitäten v. SS. 278.
Katz (A.), Jodzahl v. Leinöl und Leinölfirnis 463.
Katzer (F.), Mineralogie Böhmens 378.
Kaufmann, Bildung des Glykogens im tierischen Organismus 933. — Best. des Harnstoffs in Blut u. Geweben 1090.
Kaufmann (L.), s.: Wislicenus (H.).
Kayser (H.), Helium und Argon 589. — Das blaue Spektrum d. Argons 710.
Kayser (R.), Beurteilung von Farbstoffen 499.
Kebler (L. F.), Best. des Morphiums im Opium 257. — Acidimetrische Best. v. Alkaloiden 1090.
Kedrowski (W.), Anaërobe Bakterien 935.
Kehrmann (F.), Konst. der Fluorindine 399. — Einw. v. alkoh. Schwefelammonium auf 1-Amino-2,4-dinitrobenzol 486.
Kehrmann (F.), Tikhvinsky (M.) und Fühner (H.), Induline zu d. Safraninen 486.
Kehrmann (F.) und Tikhvinsky (M.), Nitrotoluhydrochinon 395.
Keim (A. W.), Darst. wetterbeständiger Wandmalereien gemäfs Patent 19 210 856*.
Keiser (B. C.), siehe: Kastle (J. H.).
Keiser (K.), Orthosubstitutionsprodd. in d. Thiophenreihe 482.
Keller u. Maas, Schwefelbest. in gerösteten Kupfererzen und kupferhaltigen Schwefelkiesen 412.
Kellner (O.) u. Köhler (A.), Düngewert d. Graukalkes 687.
Kellner (O.), Köhler (A.) und Barnstein (F.), Knochenbrüchigkeit 688.
Kelman (W.) u. Meissels (K.), Best. d. Phosphors. 504.
Kemmann, Spiritusglühlicht 551. 581.
Kenrick (E. B.), Erkennung von Baumwollsamenöl in Schweinefett 466.
Kerp (W.), Fähigkeit d. gewöhnlichen A., bei hoher Temperatur reduzierend zu wirken 437.
Kerr, siehe: Wallach.
Ketel, siehe: Van Ketel.
Kiefer (H. E.), siehe: Shober (W. B.).
Kienlen (P.), Fabrikationsverfahren von Schwefels. 260.
Kiermayer (J.), Furfurolderiv. aus Lävulose 214.
Kiessling (F.), Diagnose d. Mikroorganismen 936.
Kiliani (H.), Digitalinum pur. pulv. germanic. 367. — β-Digitoxin 368.
Kinzelberger & Co., Darst. von Azofarbstoffen mittels β-Resorcyls. 670*.
Kionka (H.), siehe: Filehne (W.).
Kippenberger (K.), Reduktionsvorgänge in neutralen Salzlsgg. 434. — Reinisolierung u. Trennung v. Alkaloiden 506. — Einw. lösl. Salze auf die Carbonate der alk. Erden u. der Magnesia 1051.
Kipping (F. S.), Derivate der α-Broncamphers. 114.
Kipping (F. S.) u. Russell (O. F.), p-Heptyltoluol u. seine Derivv. 38.
Kirchhoff (W. P.) und Thiele (F. C.), Zuckerrohrsaftreinigung in Louisiana 1019.

Kissling (R.), Verschlechterung (?) des Leuchterdöles 667. 912. — Aus d. analytischen Praxis 844.
Kitt (M.), Thioxen 484.
Kjeldahl (J.), Unterss. d. Verhaltens d. Zuckerarten gegenüber alk. Kupferlsg. 665.
Klages (A.) u. Knoevenagel (E.), Dihydro-s-chlorxylol 815.
Klar (M.), Anilin zur maßanalytischen Gehaltsbest. v. Formaldehyd 804.
Klason (P.), Konst. d. Platinverbb. 436. — Platinäthylsulfidverbb. 440. — Platindiammoniakdipyridinverbb. 451. — Darst. v. Trichlormethylschwefelchlorid 1102*.
Klein (A.), siehe: Werner (A.).
Klein (C.), Mineralog. Mitteilungen 454.
Klein (J.), Bericht über d. Thätigkeit d. Milchwirtschaftlichen Instituts zu Proskau 789. — Siehe: Düsterbehn (F.).
Klement (C.), Bildg. d. Dolomits 380.
Klimenko (E.), Einfl. der Salzs. und der Chlorsalze auf die photochem. Zers. des Chlorwassers 957.
Klimont, Ankauf von Fetten und Harzprodd. 850.
Klimsch (J. O.), Darst. harter Harzseifen 1142*.
Klingenstein (E.), Äthyl- u. Propylglyoxalidin 28.
Klobb (T.), Synthesen mittels Cyanessigester 917.
Knietsch (R.), Kritische Temperatur 5.
Knobloch (J.), Darst. von reinem Zinksulfat aus rohem Zinkvitriol 435.
Knoevenagel (E.), Darst. trockener Diazosalze 818. — Siehe: Klages (A.).
Knoll & Co., Thyraden 1054. — Ferropyrin 1054.
Knoll (R. J.) u. Cohn (P.), α-Naphtylindoxazen 777.
Knudsen (P.), Amidoabkömmlinge des Aldehydcollidins 492. — Abkömmlinge einer Pikolin-α-milchs. 492.
Knudsen (P.) und Wolffenstein (R.), Collidinpiperidin 725.
Knuttel (D.), Pyridinacetonchlorid 895.
Kobert, Kwaſs 240.
Kobert (R.), Sphacelinsäurewrkg. 175. — Dulcin im Vergleich zum Saccharin 364.
Kocher, Extraktion d. Schilddrüse 1054.
Köhler (A.), siehe: Kellner (O.).
Köhler (A.), Barnstein (F.) u. Zielstorff (W.), Künstl. Verdauung stickstoffhaltiger Futterstoffe durch Pepsinlsg. 842.
Köhler (H.), Auftreten v. Anthracen bei d. Destillation roher Carbols. 590.
König (J.), Verhältnis von Dextrose und Lävulose im Süſswein 262.
Königs (W.), Merochinen 779.
Königs (W.) u. Jaeglé (G.), γ-Phenyl-p-methoxychinaldin 129.
Königs (W.) u. Meimberg (F.), Derivv. d. γ-Phenylchinaldins 129.
Köppe (H.), Best. isosmotischer Konzentration 563.
Koffler (F. W.), Entfernen d. überschüssigen Zinks v. verzinkten Gegenständen 702*.
Kohler (E. P.), siehe: Remsen (J.).
Kohlmann (W.), Zinnstein 1172.
Kohn (E.), Derivv. d. Galaktons. 84.
Kohn (L.), Isovaleraldehyd 479.
Komers (K.), Wege zur Ermittelung des spez. Gew. im Safte v. Mutterrüben 510.
Komers (K.) und Petziwal (E.), Invertzuckerbest. 66.
Komppa (Cumaron) 490.
Kondakow (J.), Derivv. d. Menthols u. Menthens 446.
v. Konek (F.), Hydrierungsverss. mit Cinchonin 138. — Einw. von Natrium und Amylalkohol auf Cinchonin 493. — Erwiderung 778.
de Koninck (L. L.), Volumetrische Best. v. Chlorplatinaten 186. — Extraktionsapp. 745.
de Koningh (L.), Best. v. Phosphors. 62. — Verbesserung in Bleianalysen 547. — Nachw. u. Best. v. Bariumsulfat 844. — Best. v. schwefliger S. in Carbolpulvern 1131. — Nachw. des Arsens in Legierungen 1132.
Konovalow (M.), s.: Markownikoff (F.).
Konowalow (M.), Nitrierende Wrkg. d. Salpeters. auf Kohlenwasserstoffe 760. — Empfindliche Rk. d. primären u. sekundären Nitroverbb. 772. — Nitrierung d. Menthons 1160.
Konteschweller (E.), Jodoformin 1171.
Korkunoff (A.), siehe: Voit (E.).
Kosai (J.) und Yabe (K.), Sakébereitung 877.
v. Kostanecki (S.), s.: Gurgenjanz (G.).
v. Kostanecki (S.) u. Tambor (J.), Konst. d. Fisetins 725.
Kotsovsky (A.), Veränderung d. Zellen beim langsamen Tode 1170.
Kottmeyer (E.), Vasogen 243.
v. Kraatz-Koschlau (K.), Rechtsweins. 917.
Krafft (E.), siehe: Gassmann (Ch.).
Krafft (F.) u. Dyes (W. A.), Destillationen mit der kontinuierlich wirkenden Quecksilberluftpumpe 1031. — Gärungsmilchs. 1115.
Krafft (F.) u. Wiglow (H.), Verh. der fetts. Alkalien in Ggw. von Wasser 1033. 1034.
Kraft (B.), Thalleïochinrk. 844.
Kraïouchkine (W.), Impfung gegen die Hundswut 1170.
Krakau (A.), Elektrische Leitungsfähigkeit d. Palladiumwasserstoffs 749.
Kreichgauer (A.), Best. d. Bleies 416.

Kreider (D. A.), Darst. der Überchlors. u. ihre Anw. zur Best. d. Kaliums 280. 563. — Best. v. Perchloraten 905.
Kreidl (A.), Physiolog. Wrkgg. d. hydrierten Chinins 679. — Alkalimeter, Patent J. Weyrostek 945.
Kreis (H.), Sulfonss. d. p-Bromanilins 485.
Kremel (A.), Nachw. v. Aloë 1059.
Kremers (E.), siehe: Mead (J. L.).
Krenner (J. A.), Andorit, ein neues ungar. Silbererz 659.
Kreutz (F.), Färbung des blauen Steinsalzes 1012.
Kröber (E.), Vork. eines glykasischen Enzyms im Malze 1021. — Siehe: Lintner (C. J.).
Kromer (N.), Convolvulaceenharze 228. 449. 495. 790. — Rk. neutraler Bleisalze mit d. Hydraten d. Erdalkalien 752. — Ein Bestandteil d. Wachsöles 851.
Kronthal (W.), s.: Rügheimer (L.).
Kroupa (G.), Cyanidprozeſs in Worcester 1136.
Krüger, Vergleichende Fettbest. mit dem Kolibributyrometer u. d. Soxhlet'schen aräometrischen Verf. 419.
Krüger (P.), siehe: Tiemann (F.).
Krüger (S.), Chem. Wrkg. d. Elektrolyse auf toxische u. immunisierende Bakterien-substanzen 166.
Krümmel (H.), Einw. v. Halogenen und Thiophosgen auf Amidoxime 772.
Krüss (G.) u. (H.), Quantitative Spektralanalyse 904.
Krug (W. H.), Best. d. Tannins 1090.
Kruis (K.) u. Raýman (B.), Chemisch-biolog. Studien 311.
Kubli (M.), Chininprüfung 1058.
Kühling (O.), Oxydation des Tolualloxazins 772.
Kühne (W.), Darst. d. Sehpurpurs 51.
Külz (C.), Vork. von Paramilchs. in normaler Pericardialfl. 231.
Külz (E.), Gase d. Frauenmilch 231.
Külz (E.) u. Vogel (J.), Vork. von Pentosen im Harn bei Diabetes mellitus 231.
Kuenen, Kondensation und kritische Erscheinungen v. Gemischen v. Äthan u. Stickoxydul 77.
Künne (H.), Amidoketone d. Fettreihe 814.
Küster (F. W.), Best. der Halogene in organ. Substanzen 68. — Molekulargröſse krystallisierter Substanzen 148. — Molekulargewichtsbest. an „festen Lsgg." 341. — Umkehrbare Rk. erster Ordnung in homogenen Systemen 990.
Kuhlmann (F.), siehe: Michaelis (A.).
Kulisch (V.), Kondensationsvorgänge zwischen o-Toluidin u. α-Diketonen, sowie α-Ketonsäureestern 367,
Kumpfmiller (A.) und Schultgen (E.), Eindicken von Sulfitcellulosablaugen 472*.
Kunkel u. Anselm (B,), Blutbildg. aus anorgan. Eisen 837.
Kuntze (O.), siehe: Muthmann (W.).
Kurnakow (N.), Zusammengesetzte Metallbasen 599.
Kurth, Wasserwerk zu Bremen 582.
Kusserow (R.), Best. der Maltose und Dextrose durch Reduktion alkalischer Kupferlsg. 258.
Kutscher, Vibrionen- u. Spirillenflora d. Düngerjauche 174.

Laar, siehe: Van Laar.
Laborde (J.), Best. d. Glycerins 188.
Lach (B.), Glycerinfabrikation 385.
Lacroix (A.), Basische Ganggesteine des pyrenäischen Lherzoliths 880. 975.
Ladenburg (A.), Spaltung d. Pyroweins. 24. — Methyltetrahydrochinolin 131. — Wärmestörungen beim Vermischen von Fll. 747. — Molekulare Symmetrie und Asymmetrie 747.
Lafar (F.), Einfl. organ. Säuren auf Eintritt und Verlauf der Alkoholgärung 370.
Lagodzinski (K.), Konst. des β-Anthrachinons 225. — Synthese des Alizarins aus Hemipins. 225. — 2.3-Dioxyanthracen 404.
Lagorio (A.), Pyrogener Korund 801.
Lahadie (J.), siehe: Evesque (E.).
Lajoux (H.), siehe: Grandval (A.).
Lam (A.), Fälschungen in Holland 239.
Lander (G. D.), siehe: Japp (F. R.).
Landis (E. K.), Indirekte Analyse 59.
Landshoff, siehe: Chemische Fabrik Grünau.
Landsteiner (K.), Farbenrkk. d. Eiweiſskörper mit salpetriger Säure und Phenolen 891.
Lange (G.), Best. d. Cellulose 908.
Langlois (P.) u. Maurange (G.), Chloroformnarkose 498.
Lappe (J.), siehe: Röhmann (F.).
Lasche (G.), Der Lunge-Rohrmann'sche Plattenturm in seiner Verwendung zur Salzsäurekondensation 383.
Lasne (H.), Best. d. Thonerde in d. Phosphaten 415.
Laspeyres (H.), Quarz- u. Zirkonkrystalle im Meteoreisen 1008. — Zus. d. Meteoreisens von Werchne Udinsk 1008. — Silikate im Meteoreisen von Netschaëro 1009. — Eisenhaltige Opale im Siebengebirge 1009.
Laspeyres (H.) und Kaiser (E.), Mitteilungen aus d. mineralog. Museum d. Universität Bonn 1008.
v. Laszczynski (St.), Leitfähigkeit der Lsgg. einiger Salze in Aceton 8. — Elektrolyse v. Salzlsgg. 8. — Leitfähigkeit v. Salzlsgg. 556.

Latsche (J. J.), Gewinnung der CO_2 aus Dolomit 1051.
Laurén (W.), Einw. v. Äther, Alkohol u. Chloroform auf Pepsin 1128.
La Valle (G.), Krystallogr. Unterss. 755.
Lawson (A. C.), Geologie der Carmelo-Bay 1015.
Lazarus, Wender's Zuckerprobe 949.
Lea (C. M.), Farbenbeziehungen v. Atomen, Ionen u. Molekülen 6. 276.
Lebeau (P.), Berylliumcarbid 959. — Smaragd und reine Beryllerde 1150. — Analyse d. Smaragds 1172.
Le Bel (J. A.), Aktive Halogenverbb. 752.
Le Blanc (M.), Thermodynamik der galvanischen Polarisation 748. — Lehrbuch d. Elektrochemie [1183].
Le Chatelier (H.), Bestimmte Verb. aus Kupfer-Aluminiumlegierungen 17.
Lecoq de Boisbaudran, Klassifikation d. chem. Elemente 79.
Ledebur (A.), Vorgänge beim Härten d. Stahles 961.
Lederer (L.), Darst. aromatischer Oxycarbonss. 71*. — Darst. v. Phenoxacet-p-amidophenolderivv. 742*. 1103*.
Leent siehe: Van Leent.
Leffmann (H.), Fälschungen in den Ver. Staaten 423.
Lehmann (K. B.), Hygienische Studien über Kupfer 541. 542.
Lehmann (O.), Durchgang d. Elekrisität durch Gase 986. — Fliefsend weiche Krystalle 988.
Leidié (E.), siehe: Joly (A.).
Leiss (C.), Neue Druckluftpumpe f. Fufsbetrieb 425.
Leitersdorfer (S.) siehe: Grofs (A.).
Lellmann (E.) u. Ebel (L.), Amidierte Benzenylamidophenole 38.
Lemaire (C.), siehe: Lescoeur (H.).
Lemberg (J.), Mikrochem. Unters. einiger Minerale 612.
Lemoult (P.), Thermische Unterss. über d. Cyanurs. 586. — Lösungs- u. Bildungswärme d. Natrium- u. Kaliumcyanurate 708. — Einw. von Kohlens., Wasser u. Alkalien auf d. Cyanurs. 713.
Lengfeld (F.) und Stieglitz (J.), Thiamine 1123.
Lenher (V.), Bleisulfojodid 284.
Lenzinger (M.), Forensischer Nachweis einiger neuer Arzneistoffe 1095.
Lennhoff (J.), siehe: Dresel (E.).
Leonhardt (A.) & Co., Darst. rotblauer basischer Farbstoffe aus m-Amido-p-Kresol 271*. — Darst. blauer basischer Farbstoffe 671*. 856*. 1102*. 1103*. — Darst. v. Nitrosomethyl-, bez. -äthyl m-amidokresol 879*. — Darst. v. Nitrosoamidophenol 879*.
Lescoeur (H.) u. Lemaire (C.), Mafsanalytische Best. d. Zinks 947.
Lespieau (R.), Derivate d. Bromide von Verbb. mit 3 Kohlenstoffatomen 211.
Lesser (R.), Einw. v. Natriumäthylat auf d. Phenylbutyrolakton 1074.
Levat (D.), Produktion u. Verbrauch d. Phosphate 374.
Levin (P.), Unters. der Pflanzenöle und der Butter 1092.
Levinstein (J.) & Co. u. Levinstein (J.), Gelbe Farbstoffe 700*.
Levoir (L. C.), Steigerung in Drucken 635.
Levy (A.), Multirotation d. Dextrose 338.
Levy (L.), Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd auf Copellidin 724.
Levy (L.) u. Wolffenstein (R.), Stereoisomere Copellidine 724.
Lewes (V. B.), Einw. der Wärme auf Äthylen 355. — Leuchten von Kohlenwasserstoffgasflammen 668.
Lewin (L.), Wrkgg. d. Phenylhydroxylamins 234. — Resorptionsgesetze f. Medikamente und den maximalen Dosen des Arzneibuches 241.
Lewin (L.) u. Rosenstein (W.), Häminprobe 909.
Lewkowitsch (J.), Prüfung v. Dynamitglycerin 663.
Leybold's Nachf. (E.), Versuche mit Acetylengas 956.
Liakhovetsky (J.), Einverleibung von Milzbrandbacillen auf d. Cornea 1169.
Libutti (D.), siehe: Wischin (R.).
Lieben (A.), Reduktion d. Kohlens. 12.
Liebermann (C.), Umlagerung d. Allofurfurakryls. u. Allocinnamylidenessigs. 215. — Cinnamylidenmalons. 224. — Naphtazarin 299.
Liebermann (C.) und Finkenbeiner (H.), Ein Isomeres d. Zimtsäuredichlorids 821.
Liebermann (C.) und Michaelis (P.), Analysen alizaringefärbter Baumwollstoffe 740.
Lieblein (V.), Best. der Acidität des Harnes 834.
Liebrecht (A.) u. Röhmann (F.), Darst. einer festen Silberverb., deren wss. Lsg. weder durch Eiweifs, noch durch Kochsalz gefällt wird 1023*.
Liebreich (A.), Gerstenfuttermehl 688.
Liebscher (G.), Best. d. Düngerbedürfnisses d. Ackerböden u. Kulturpflanzen 373.
Liechti (P.), App. zum Abmessen kleiner Quecksilbermengen bei d. Stickstoffbest. nach Kjeldahl-Wilfarth 411.
Liesegang (R. E.), Metallisches Silber 265. — Photochem. Studien [670.]. — Entwickelungsverss. 1140. — Unterschwefligsaures Natron im alk. Entwickler 1140.
Liesegang (R. E.) u. Wiener (O.), Theorie d. Heliochromie 1141.
Lieven (A.), Nosophen 541.

Lifschütz (J.), Wollfettanalyse 948. 1096.
v. Limbeck (R.) u. Steindler (L.), Alkaleszenzabnahme d. Blutes im Fieber 408.
Limpricht (H.), p-Toluol-o-benzoës. 41. Ketone 395.
Linde (O.), Best. d. Hydrastins und Berberins 188.
Lindemann und Motteu, Ammoniummanganophosphat 62.
Lindemann (O.), Elektrolytische Gewinnung v. Zink 702*.
Lindet (L.), siehe: Girard (A.)
Lindner (P.), siehe: Fischer (E.).
Lindström (G.), Elpidit 246.
Linebarger (C. E.), Dampfspannungen v. Gemischen flüchtiger Fll. 585. 809.
Ling (A. R.) u. Baker (J. L.), Oktacetylmaltose 26. — Einw. v. Diastase auf Stärke 488. 567.
Ling (J. W.), Thoriumfrage 590.
Link (G.), Darst. v. Oxy-i-butyrylphenolen 70*.
Lintner (C. J.), Isomaltose 85. 439.
Lintner (C. J.) u. Düll (D.), Abbau d. Stärke durch Oxals. 394.
Lintner (J. C.) u. Kröber (E.), Best. v. Dextrose 66. — Hefeglykase 163.
Lippmann (E.), Apochinin und sein Drehungsvermögen 779.
Lippmann (E.) u. Fleifsner (F.), Hydrierung d. Chinins 678.
v. Lippmann (E. O.), Chemie d. Zuckerarten [631].
Lischke (W.), siehe: Jacobson (P.).
Liveing u. Dewar, Absorptionsspektrum d. fl. Luft 462.
Liversidge (A.), Moosgold 1176.
Ljunggren, Auskleidung d. Thomaskonverter 666.
Lockyer (N.), Spektralanalyse der aus verschiedenen Mineralien entw. Gase 181.
Lode (A.), Gewinnung von keimfreiem Trinkw. 1002.
Lodge (R. W.), Behandlung gerösteter Golderze mit Brom 666.
Lodin (A.), Eigenschaften d. Reaktionen d. Schwefelbleies 15.
Lodter (W.), siehe: Bamberger (E.).
Löb (W.), Elektrolyse u. Elektrosynthese organ. Verbb. 986. — Siehe: Classen (A.).
Löfstrand (G.), Erzlagerstätten im Norrbotten 944.
Loesner (H.), Isolierung v. Chlor aus Gasgemischen 744*.
Löster (H.), Neuere Indigosynthesen 894.
Low (O.), Mineralstoffbedürfnis v. Pflanzenzellen 727.
Loewenherz (R.), Darst. v. festem Natriumpersulfat durch Elektrolyse 552*. — Schmelzpunkterniedrigung d. Glaubersalzes 987.
Löwenthon (V.), Lignosulfit u. seine Anw. 409.
Löwy (E.), siehe: v. Georgievics (G.),
Lohnstein (Th.), Densimetrische Best. d. Traubenzuckers im Harne 952.
Lo Monaco (D.), siehe: Dutto (U.).
Longi (A.), Laktobutyrometer 668.
Longo (E.), siehe: Miolati (A.).
Looff (G.), Nachweis v. Morphin 949.
Loon siehe: Van Loon.
Lorenz (R.), Die beiden Modifikationen d. Zinns. 565. — Zinntetrabromid 565. — Darst. v. Zinntetrachlorid 889. — Umwandlung v. Chlor in Salzs. 910. — Elektrolytisches Zink- und Bleigewinnungsverfahren 1017.
de Lorenzo (G.). Lava pahoehoe 616.
Losanitsch (G.), Milosin, Alexandrolit u. Avalit 1178.
Loth, Formylpiperidin 780.
Lott u. Hudson, Diastatische Krafft d. Malzes 1100.
Lotz (D.), siehe: Stone (W. E.).
Louguinine (W.), Latente Verdampfungswärme d. Ketone, der Fettreihe etc. 991.
Lovén (J. M.), Elektrische Leitfähigkeit u. Affinität d. Übermangans. 335.
Lovisato (D.), Senarmontit 1011.
Low, Jodidprobe für Kupfer 64.
Lubinski (W.), Tuberkelbacillen 874.
Luboldt (W.), Skopolamin 896.
Lübbert (A.), Enteisenung d. Brunnenw. 900.
Lüpke (R.), Charakteristik d. Acetylens 859.
Luggin (H.), Kapillarelektrische Erscheinungen 4.
Lumière (A.) u. (L.), Darstellung silberbelegter Spiegel auf kaltem Wege 190.
Lumsden (J. S.), siehe: Einhorn (A.).
Lunde (H.), siehe: Friis (F.).
Lunge (G.), Analyse v. Weifsblech 418. — Trennung d. Quarzes v. anderen Modifikationen d. Kiesels. 947. — Best. d. S in Pyriten 1055.
Lunge (G.) u. Zilchert (P.), Zähfl. v. Gummi u. Traganthlsgg. 504.
Lungwitz (E. E.), siehe: Schweitzer (H.).
Luquer (L. A.) u. Volckening (H. J.), Sodalithanalysen v. drei neuen Fundorten 459.
Lusini (V.), Biolog. Wrkg. d. Ureïde mit Beziehung auf ihre chem. Konst. 311. — Alloxan, Alloxantin u. Parabansäure 727. 838.
Lussana (G.), siehe: Bellati (M.).
Lux (J.), Wiederbelebung gebrauchter Knochenkohle 807*.
Luxembourg (K.), siehe: Michaelis (A.).
Luxmoore (C. M.), Oxyme d. Benzaldehyds u. ihre Derivv. 530.
Luz (H.), Ammoniacum 1170.

Maas siehe: Keller.
Maass, Wrkg. d. Analgens 1168.

Mac Arthur (J. S.), Fällen v. Edelmetallen aus Cyanidlagg. 267*.
Mac D. Mackey (W.) u. Hutcheson (J. F.), Darst. v. Ammoniak 805*.
Macé siehe: Guérin.
Mac Mahon (C. A.), Mikrochem. Analyse gesteinsbildender Mineralien 1175.
Mac Pherson (W.), Natur d. Oxyazokörper 1079.
Mac Pherson (W.), siehe Weber (H. A.).
Mader (W.), Zus. d. Kuhmilch im Verlauf d. Laktationsperiode 468.
Magnanini (G.), Färbung d. Ionen 882.
Mahla (F.) u. Tiemann (F.), Abbau d. Camphers. 785.
Mai (C.), siehe: Hilger (A.).
Mai (L.), siehe: Hantzsch (A.).
Maier (K.), Ausbrüche, Sekte u. Südweine [669.]
Majert (W.), Darst. v. Vanillin 880*.
Majmon (H.), Industrie d. Pflanzenöle 1101.
Malbot (H.) u. (A.), die Phosphate v. Algerien 944.
Mallat (A.), Mineralwässer v. Vichy 734.
Mallmann (F.), Unterss. 1892er u. 1893er Naturmoselweine 262.
Maltby (M. E.), Best. grofser elektrolytischer Widerstände 989.
Manceau (E.), Best. d. Tannins in d. Weinen 1133.
Manök (Ph.), siehe: von Pechmann (H.).
Mancuso-Lima (G.) u. Sgarlata (G.), Best. d. Glycerins u. Mannits im Wein 420.
Mangin (L.), Lüftung d. Bodens in d. Promenaden u. Anpflanzungen v. Paris 373.
Mankiewicz, Forensische Strychninunters. 1094.
Mann (H. H.), siehe: Ingle (H.).
Mansfeld (M.), Viskosimetrische Butterunters. 182. — Unters. v. Schweinefett 423.
Manuelli (C.) siehe: Ampola (G.).
Manzato siehe: Comboni.
Manzella (E.), siehe: Oddo (G.).
Maquenne (L.), Explosion endothermischer Gase 881.
Marchal (E.), Bildg. v. Ammoniak im Erdboden durch Mikroorganismen 839.
Marchetti (G.), Studium einiger Fluorsalze u. Fluoroxysalze d. Kaliums 524. 711.
Marchlewski (A.), Chemie d. Chlorophylls [741].
Marchlewski (L.), Racemie 432. — Konst. d. Glucoside u. d. Glucose 493. — Siehe: Schunk (E.).
Marckwald (W.), Tautomerie bei Amidinen u. Guanidinen 161. — Stereoisomere Thiosemicarbaside 161. — Tautomerie 429. — Das Inden u. d. Konst. d. Ringsynthese 444.
Marino-Zuco (F.) u. Vignolo (G.), Alkaloide aus Cannabis indica u. Cannabis sativa 138.
Mark (Th.), Rotes u. gelbes Quecksilberoxyd 994.
Markownikoff (F.) u. Konavalow (M.). Isomeren d. Hexanaphtons 82.
Marmier (L.), Milzbrandgift 653.
de Marneffe (G.), Verteilung d. Düngemittel im Boden 840.
Marpmann (G.), Bakteriologische Wasserunters. 167. — Verwertung d. Milchabfälle in Molkereien zur Brotbäckerei 376.
Marqfoy, Die chem. Äquivalente 1148.
Marquardt (B.), Einw. einiger Diazoverbb. auf Cyanessigsäureäthylester 600.
Marrucci (F. S.), Analyse einer australischen Butter 422. — Analyse eines Nährmehls 841.
Marsden (F.), siehe: Fertsch (F. K.).
Marshall (B. M. C.), s.: Tilden (W. A.).
Martens (A.), Mikrographische Analyse d. gekohlten Eisens 992.
Martinand (V.), Einw. der Luft auf d. Weinmost 325. 1100.
Mártonfi (L), Mineralog. geolog. Kenntnis d. siebenbürgischen Beckens 660.
Massey (C.), Zus. gewisser Böden v. Südindien 373.
Massol (G.), Schmelzpunkte einiger Fette. 478. 861.
Massol u. Guillot, Spez. Wärme d. Ameisens. u. Essigs. 427.
Matignon (C.) u. Deligny, Nitrobsubstitutionen 708.
Matthes (M.), siehe: Neumeister (R.).
Matthew (W. D.), siehe: Moses (A. J.).
Matthews (J. M.) siehe: Smith (E. F.).
Matthews (R.), Darst. v. Bleiweifs 268*.
Maurange (G.), siehe: Langlois (P.).
Mauzelius (R.), siehe: Sjögren (H.).
Mauzelius (R.) u. Vesterberg (A.), Best. v. Calcium- u. Magnesiumcarbonat im Boden 1131.
Mead (J. L.) u. Kremers (E.), Vom Pinen zum Carvakrol 928.
Meca siehe: Torrico.
Medicus (L.), Lehrbuch d. chem. Technologie [669]. — Best. d. Aldehyds im Weingeist 1060.
Meillère (G.), Bereitung v. Trockenrückständen für d. Analyse veränderlicher Fll. 1132.
Meimberg (F.), siehe: Bamberger (E.). — Siehe: Königs (W.).
Meissels (K.), siehe: Kelman (W.).
Meldola (R.) u. Andrews (E. R.), Einw. v. salpetriger S. auf Dibromanilin 217.
Meldola (R.) u. Streatfeild (F. W.), Gleichkornige Tridervv. d. Naphtalins 825.
Melville (W. H.), Natrolith 1012.
Menozzi (A.) u. Appiani (G.), Pflanzenchemie 841.
Menschutkin (N.), Chemie d. Stickstoffs 277.
Mercier (M. G.), Neues Ureometer 410.

Merck (E.), Darst. v. Brenzkatechin 70*. — Darst. von Guajakoläthylenäther 1103*.
Merle (M.), Fortschritte in d. Behandlung d. Golderze 1019. 1137.
Messner, Ferrocyanide 350.
Meulenhoff (J. S.), Oxyäthyl- u. Venylderivv. 1128.
Meyer siehe: Chemische Fabrik Grünau.
Meyer (A.), Unterss. über d. Stärkekörner [741.]
Meyer (L. B.), Jadeït 984. — Bernstein 984.
Meyer (E.), Destillation v. Melasseendlaugen 520*.
v. Meyer (E.), Dimolekulare Nitrile 526.
Meyer (F.), Reduktion v. Azophenetolen 770.
Meyer (F. L.), siehe: Smith (E. F.).
Meyer (H.), siehe: Herzig (J.).
Meyer (R.), Bakterizide Wrkg. d. Argentum-Caseïns 166. — Konst. d. Fluoresceïns 399. — Ester u. gemischte Anhydride d. Phtals. 400. — Jahrbuch d. Chemie [854].
Meyer (V.), Esterbildg. aromatischer Säuren 46. — Siehe: Heyl (G.).
Michael (A.), Schmelzpunktsbest. v. hochschmelzenden u. unschmelzbaren organ. Verbb. 473. — Addition v. Schwefel zu ungesättigten organ. Verbb. 495.
Micheal (A.) u. Bucher (J. E.), Einw. v. Essigsäureanhydrid auf Säuren d. Acetylenreihe 962.
Michaelis (A.), Einw. anorgan. Chloride auf Piperidin 135.
Michaelis (A.) u. Erdmann (G.), Thyonylamine d. Amidoazoverbb. u. d. Naphtylendiamine 790.
Michaelis (A.) u. Kärsten (W.), Sulfophosphazoverbb. 100.
Michaelis (A.) u. Kuhlmann (F.), Tolyl- u. Phenylanilphosphoniumverbb. 792.
Michaelis (A.) u. Luxembourg (K.), n-Phosphine u. n-Phosphoniumverbb. 792.
Michaelis (H.), Modifikation d. Liebig'schen Kühlapp. 1108. — Siehe: Freund (M.).
Michaelis (K.), siehe: Jacobson (P.).
Michaelis (P.), siehe: Friedheim (C.). — Siehe: Liebermann (C.).
Michaelis (W.), Trennung d. löslichen, verbindungsfähigen u. hydraulischen Kiesels. v. d. quarzartigen 662. — Trennung d. löslichen Kiesels. v. d. quarzartigen 1132.
Miethe (A.), Lehrbuch d. praktischen Photographie [202].
Miller (A. S.), Verh. v. Ammoniak gg. Eisenchlorid u. Eisenchlorür 960.
v. Miller (K.) u. Hofer (H.), Synthese v. Monocarbonss. d. Fettreihe 1082.
v. Miller (W.) u. Plöchl (J.), Nichtexistenz stereoisomerer Carbodiphenylmide 96.
Mills (Ch.), Neue Azoverbb. 819.
Minguin (J.), siehe: Haller (A.).
Minor jun. (J. C.), siehe: Penfield (S. L.).
Miolati (A.), Einw. v. Hydroxylaminchlorhydrat auf Glyoxal 85. — Fuchsine 490.
Miolati (A.) u. Longo (E.), Beständigkeit der am Stickstoff substituierten Succinimide 85.
Mitchell (C. A.), siehe: Hehner (O.).
Mitjukoff (K.), Paramucin 933.
Mitscherlich (A.), Darst. v. Klebstoffen aus Harnsubstanzen 1104*.
Mittelmeier (H.), Diastatische Zers. d. Stärke 168.
Miura (K.), Glykogenbildg. in d. Leber 231. — Ist d. Dünndarm im stande, Rohrzucker zu invertieren? 231. — Kommt im Blut Traubenzucker vor? 232. — Alimentäre Glykosurie 232.
Mixter (W. G.), Azo- u. Azimidoverbb. 296.
Mjočn (J. A.), Mutterkornfarbstoffe 1055. — Opium 1089.
Moberger (J. H.), Beckendorff'sches Reagens 661.
Möhlau (R.), Oxazinfarbstoffe 159.
Moeck (F.), Inkompatibilität einiger neueren Arzneimittel 1171.
Möller (G.), Gravimeter 74. — Siehe: Herzfeld (A.)
Mörner (K. Th.), Unters. d. Butter 319.
Moeser (L.), Eisensaure Salze 960.
Möslinger (W.), siehe: Halenke (A.)
Mohr (O.), Schwefelbest. im Harn 184.
Mohr (P.), Pentosanen im Biere 549.
Moissan (H.), Einw. v. Fluor auf Argon 9. 1065. — Molybdän 211. — Reduktion d. Kiesels. durch Kohlenstoff 283. 1066. — Opium zum Rauchen 369. — Darst. v. geschmolzenen Titan 704*. — Darst. v. Legierungen 704*. — Amorphes Bor 857. — Ein schwazer Diamant aus Brasilien 944. — Giftigkeit d. Acetylens 998. — Graphit aus einem Pegmatit 1013. — Einige Varietäten d. Graphits 1014. — Meteorite 1016. — Best. d. Bors 1057. — Eisenborid 1068. — Darst. v. Eigenschaften d. geschmolzenen Molybdäns 1068. — Darst. u. Eigenschaften d. Titans 1068. — Einw. v. Silicium auf Eisen, Chrom u. Silber 1149.
Moissan (H.) u. Charpy (G.), Borstahl 1068.
Moissan (H.) u. Gautier (H.), Best d. Dichte v. Gasen 522.
Molinari (E.), Natur u. Ursache d. osmotischen Druckes 7.
Monaco, siehe: Lo Monaco.
Monaro (A.), u. Carlinfanti (E.), Modifikation d. Röse'schen Verfahrens zur Best. d. Verunreinigungen d. Aquavite u. Alkohole 420.
Mond (L.), Ramsay (W.) u. Shields (J.), Okklusion v. Sauerstoff u. Wasserstoff durch Platinschwarz 354,

Montemartini (C.), Synthesen in d. Reihe d. Adipinsäure 1117.
Monten (L.), siehe: Ekenberg (M.).
Montesano (G.), siehe: Fermi (C.).
Moor (C. G.), Chattaway (W.). — Siehe: Pearmain (T. H.).
Moore (Th.), Maſsanalytische Best. d. Nickels 617.
v. Moraczewski (W.), Verh. d. Caseïns u. ammoniakalischer Magnesiumchloridsg. 828.
Mordhorst (C.), Ursachen d. Ausfallens i. harnsauren Verbb. 795.
Morgan (J. L. R.), Best. von Cyanionen 560.
Morisot, Neues galvanisches Element 522.
Moritz (J.), Weinstatistik f. 1893 515.
Morozewicz (J.) Künstl. Darst. von Spinell u. Korund 800.
Morrell (R. H.), siehe: Ruhemann (S.).
Morris (G. H.), siehe: Brown (H. T.).
Moszczyc (M.), siehe: Friedländer (P.).
Moses (A. J.) u. Luquer (L. M. J.), Wavellit v. Florida 658.
Moses (A. J.), Waller (E.), Hinman (B. C.), u. Matthew (W. D.), Mineralog. Notizen 658.
Motteu siehe: Lindeman.
Mottu (P. A.), Farbig hintermalte Photographien 550.
Mrazec (L.), siehe: Duparc (L.).
Mügge (O.) Regelmäſsige Verwachsungen v. Barytocalcit u. Witherit mit einer besonderen Varietät d. Baryts. 244. — Optische Eigenschaften d. Syngenits 245.
Mühle K.), siehe: Otto (R.).
Müller (A.), Bakteriolog. Unters. über d. Edinger'schen Rhodanate 238.
Müller (F.), siehe: Gabriel (S.).
Müller (H.), Reichliche Stickstoffzufuhr auf die Assimilation 682. — Anw. der Weinhefen 1138. — Ansiedelung guter Hefen im Weinbergsboden 1138.
Müller-Erzbach (W.), Dampfdruck des durch Kupfervitriol u. durch Chlorbarium gebundenen W. 557.
Müntz (A.), siehe: Chatin (A.).
Münzing (L.), Elektrolytische Nickelgewinnung aus eisenhaltigem Rohgut 702*.
Munk (J.), Einfl. angestrengter Körperarbeit auf d. Ausscheidung der Mineralstoffe und der Atherschwefelss. 310. — Vork. v. Rhodankalium im Mundspeichel 834. — Stoffwechsellehre 835.
Munroe (Ch. E.), Unters. v. Baumwolle für d. Anw. zur Fabrikation v. Schieſsbaumwolle 1182.
Murga, Fälschungen in Spanien 422.
Murmann (E.), siehe: Weidel (H.).
Muschkjetoff (J. W.), Primäre Platinlagerstätte im westl. Ural 976.
Muthmann (W.), siehe: Clever (A.). — Siehe: Eakle (A. S.).
Muthmann (W.) u. Kuntze (O.), Löslichkeit der Mischkrystalle einiger isomorpher Salzpaare 657.
Mylius (F.) u. Fromm (O.), Darst. von reinem Zink 351. 435.

Nacken (W.), Heidelbeersaft 1084.
Nanninga (A. W.), s.: Jacobson (P.)
Naschold, Citral 721.
Nasini (R.), Argon 857.
Nasini (R.) u. Carrara (G.), Brechungsvermögen d. O, S u. N 556.
Nasini (R.) u. Gennari (G.), Anomalie in d. Rotationsdispersion d. Äpfels. 212.
Nastukoff, Reduktionskraft reiner Hefen 1049.
Natanson (L.), Kritische Temperatur d. Wasserstoffes 150. — Adiabatische Expansion in d. Nähe d. kritischen Punktes 335.
Natterer (K.), Tiefseeforschungen im Marmarameer 502. — Aus Persien mitgebrachte salzhaltige Erd- und Wasserproben 686.
Neesen (F.), Quecksilberluftpumpen 553.
Nef (J. U.), Das zweiwertige Kohlenstoffatom 595. 637.
Negri (B. G.), Krystallform d. Dimethylaminchloroplatinats 756. — Krystallform einiger Kantharidinderivv. 916.
Neisser (M.), Mikroskopische Plattenzählung 165. — Dampfdesinfektion und -sterilisation v. Brunnen u. Bohrlöchern 1004.
Nencki (M.), Vork. v. Sulfocyansäure im Magensafte 144.
Neubauer (H.), Phosphorsäurebest. 908.
Neuendorf (H.), Kaustisieren v. Alkalicarbonaten 806*.
Neufeld, Petroleumprüfung 1096.
Neumann (B.), Elektrolytische Methoden in d. analytischen Praxis 690. 802. 904. — Siehe: Nissenson (H.).
Neumann (F.), siehe: Wallach (O.).
Neumeister (R.) u. Matthes (M.), Abscheidung von Deuteroalbumosen 671*.
Nicolaier (A.), Urotropin 902.
Nicolle, Färbung v. Mikroben 652.
Niebel (W.), Chem. Nachw. von Pferdefleisch 323.
Niederstadt, Fälschungen in Deutschland 238.
v. Niementowski (S.), Derivv. des m-Methyl-o-uramidobenzoyls 31. — Synthesen v. Chinazolinverbb. 300.
Niemilowicz (L.), siehe: Weidel (H.).
Nietzki (R.), Konst. d. Safranine 94. — Fluorindine 101.
Nievenglowski (G. H.), Erforschung d. photographischen Eigenschaften d. Verbb. d. Molybdäns, d. Wolframs u. d. Chroms 197.

Nikitin, siehe: Ishewsky.
Nissenson (H.), Bemerkungen zu dem Vortrage v. Jordis 504.
Nissenson (H.) u. Neumann (B.), Mitteilungen aus d. analytischen Praxis 255. — Best. des Kupfers durch Fällen mit Natriumhyposulfit 785. — Technische Zinkbest. 786.
Nivière (G.) u. Hubert (A.), Nachw. d. Fluors im Wein 251. — Gummi d. Weine 628. — Verfälschung d. Absynths 696.
Nocard, Würste aus Pferdefleisch 59.
Nordenskjöld (G.), Seltene Minerale v. Igaliko in Grönland 245. — Neues Vork. uranhaltigen Materials 381. — Neue Art v. Brunnen in d. granitischen Gesteinen 381. — Spodiosit v. Nordmarken 458. — — Kentrolith 942.
v. Norwall, siehe: v. Konek (F.).
Notkin (J.), Eiweifskörper d. Schilddrüse 230.
Noyes (A. A.), Geschwindigkeit v. polymeren Rkk. 988.
Noyes (A. A.) u. Dorrance (J. J.), Elektrolytische Reduktion von p-Nitroverbb. 1078.
Noyes (A. A.) u. Ellis (R. M.), Synthese v. Diphenyldiphenyl 929.
Noyes (A. A.) u. Hall (W. J.), Geschwindigkeit d. Hydrolyse d. Salicins 1148.
Noyes (W. A.), Camphers. 299.
Nuttall (G. H. F.), Wasserdampfabgabe d. Haut 56. — Das Junker'sche Kalorimeter 199.

Oberlin (Ch.), Wrkg. d. Schwefelkohlenstoffs auf erschöpfte Kulturböden 839.
Oddo (G.), Maximaltemperatur d. Bildg. u. Zersetzungstemperatur einiger Chloride v. Diazoverbb. d. aromatischen Reihe 98. — Konst. d. Isonitrosoketone 775. 870. — Siehe: Peratoner (A.).
Oddo (G.) und Manzella (E.), Cementunterss. 579. — Erhärten d. Cemente 911.
Oechsner de Coninck, Ausscheidung d. Magnesia bei Rachitis 177. — Ausscheidung v. Kalk bei Rachitiskranken 574.
Oehler (K.), Darst. brauner Polyazofarbstoffe aus Bismarckbraunsulfos. 1184*. — Darst. neuer brauner Azofarbstoffe aus Toluylendiaminsulfos. 1184*.
Oelze (F.), siehe: Beckurts (H.).
Oenslager (G.), siehe Jackson (C. L.).
Oesinger (A.) & Co., Darst. von Zeugdruckfarben aus basischen Teerfarbstoffen 1143*.
Oettel (F.), Elektrolyse von Salzs. ohne Membran 3. — Abgeänderte Bürette 461. — Maximumausschalter 1108.
Ohmann (O.), Einleiten chemischer Prozesse mittels glühenden Metalls 1031.
Oliviéro, Öl d. wilden Baldrianwurzel 897.
Olszewski (K.), Kritische Temperatur u. Siedepunkt d. Wasserstoffes 477.
Omeis (Th.), Wagner'scher Rotierapp. 274. — Analyse eines durch Gefrieren konz. Apfelweines 468.
Omeliansky (V.), Gärung der Cellulose 1166.
Ophoven (A.), Farbige Photographien auf Seide 550.
Orlow (N. A.), Chelidoniumalkaloide 226. 305. — Eine Alaunverb. d. Cocaïns 931.
Orlow (P. P.), Krystallform des Chlornatriums 977.
Orlowski (W.), siehe: Palmirski (W.).
Ormandy (R.), siehe: Cohen (J. B.).
Orndorff (W. R.) u. Cameron (F. K.), App. zur Best. von Molekulargewichten nach d. Siedepunktsmethode 343.
Orton (K. J. P.), siehe: Ruhemann (S.).
Osann (A.), Cerussit 614. — Chilenische Mineralien 733. — Datolith vom Lake Superior 977.
Osborne (Th. B.), Proteïde der Roggensamen 50. — Proteïde d. Gerste 307. — Chem. Natur d. Diastase 571.
Oser (J.), Elementaranalyse auf elektrothermischem Wege 183.
Osmond (F.), Mikrographische Analyse d. gekohlten Eisens 992.
Ost (H.), Stärke 593. — Drehungsvermögen d. Maltose 891. — Best. d. Zuckerarten durch Kupferkaliumcarbonat 950.
Ostwald (W.), Mefsmethoden 521. — Rotes u. gelbes Quecksilberoxyd 994. — Überwindung d. wissenschaftlichen Materialismus 1109.
O'Sullivan (J.), Hydrolyse u. Best. des Rohrzuckers 358.
Osswald, Salzsäuregehalt d. Magensaftes bei Chlorose 795.
Oswald (A.), siehe: Auwers (K.).
Otto (R.), Säuregehalt d. Rhabarberstiele 569.
Otto (R.) u. Mühle (K.), Verh. von Halogenalkylenen gegen Natrium 17. — Äthylidendiphenylsulfon 112.
Ouvrard (L.), siehe: Troost (L.).
Overton (E.), Osmotische Eigenschaften d. lebenden Pflanzen- u. Tierzelle 726.

Paal (C.), p-Oxybenzaldehyd 1076.
Paal (C.) u. Schilling (W.), Einwirkg. alkoh. Natronlauge auf Gelatine u. Eieralbumin 537.
Packard (L. R.), Vork. von Kupfer in Westidaho 944.
Palache (Ch.), Calcit 975. — Brookit 976. — Titanit 976.
Palladino (P.), Alkaloid im Kaffee 494.
Palmer jun. (A. D.), Wellenlänge v. D_3-Helium 1145.
Palmer (Ch.), Chromate d. Thoriums 14.

Palmirski (W.) u. Orlowski (W.), Indolreaktion in Diphtheriebouillonkulturen 170.
Panajotow (G.), o-p-Dimethylchinophtalon u. o-p-Dimethylchinaldinsäure 405.
Pánek (J.), siehe: Andrlik (K.).
Pankowski, Zahl und Gröfse der Fettkügelchen in d. Kuhmilch 377.
Pannwitz, Verschlufs für Sterilisierungszwecke 538.
Papasogli (G.) u. Dupont (F.), Rk. d. Saccharose 663.
Parker (J. G.) u. Procter (H. R.), Einfluſs verschiedener Temperaturen auf d. Extraktion v. Gerbstoffen 578.
Parmentier (F.), Mineralwässer, welche Ammoniak enthalten 1177.
Parry (E. J.), Sandelholzöl 605.
Parry (E. J.) und Sage (C. E.), Leberthran 798.
Partheil (A.), Best. d. Glycerins in Wein u. Bier 848.
Paschen (F.), siehe: Runge (C.).
Pasquay (R.), Pathogene Bakterien im Münchener Kanalw. 167.
Passerini (N.), Verss. zur Düngung des Tabaks 841.
Pate (L.), siehe: Perkin (A. G.).
Patein (G.) u. Dufau (E.), Verbb. d. Antipyrins mit d. Diphenolen 963.
Paternò (E.), Kryoskopische Unterss. 77.
Paton (J. M. C.), Abweichungen in Ölbest. im Leinsamenkuchen 259.
Pettersson (O.), Kohlenstoffverbb. v. d. Metallen d. seltenen Erden 960.
Pattinson (J.) u. (H. S.), Best. d. Phosphors im Eisen u. in Eisenerzen, welche Titan enthalten 252.
Paturel (M. G.), Best. d. Wirkungswertes d. Phosphate 974.
Pautz (W.), Stoffwechsel Zuckerruhrkranker 234.
Pautz (W.) u. Vogel (J.), Einwrkg. der Magen- u. Darmschleimhaut auf einige Biosen u. auf Raffinose 238.
Pavy (F. W.), Physiologie der Kohlehydrate 685.
Pawlewski (B.), Einw. v. Phtalylchlorid auf d. Nitraniline 90. — Allofluorescein 1074.
Pawlowsky (A.) u. Gladin (G.), Filtration von Bakterien enthaltenden Fll. 937.
Payelle (R.) u. Sidler (E.), Darst. von Sulfiten aus Disulfiten auf trockenem Wege 205*.
Pearmain (T. H.) u. Moor (C. G.), Verfälschtes Sandelholzöl 569. — Verfälschter Kaffee 574.
Pearman (F. H.), s.: Chattaway (W.).
Pearman (Th. E.), Prüfung d. Öle mittels d. Oleorefraktometers 466.
v. Pechmann (H.), Diazomethan 480. — Verh. fetter Diazoverbb. gg. schweflig-saure Alkalien 761. — Gemischte Amidine u. Tautomerie 1077.
v. Pechmann (H.) u. Marck (Ph.), Einw. v. SO_3 auf Cyankalium u. über Diazomethandisulfons. 1042.
v. Pechmann (H.) u. Vanino (L.), Einw. v. Benzoylchlorid auf Urethan 1048.
v. Pechmann (H.) u. Wedekind (E.), Konst. d. Tetrazoliumbasen 601. — Das Aldol d. Diacetyls 757.
Peipers, Kohlenstoffbest. in Eisen 803.
Pekelharing (C. A.), Beziehung d. Fibrinfermentes zum Nucleoproteïd 53.
Pélabon (H.), Bildung v. Selenwasserstoff 709.
Penfield (S. L.), Willemit 614. — Herderit 614. — Argyrodit 614. — Anatas 614.
Penfield (S. L.) und Howe (W. T. H.), Chondrotit, Humit u. Klinohumit 614.
Penfield (S. L.) u. Minor jun. (J. C.), Topas 615.
Penfield (S. L.) u. Pratt (J. H.), Staurolith 613. — Lithiophylit und Triphylit 1173.
Peratoner (A.) und Oddo (G.), Zers. einiger Triazotüre 864.
Perkin (A. G.), Derivv. der β-Resorcyls. 925. — Siehe: Bedford (Ch. S.). — Siehe: Hummel (J. J.).
Perkin (A. G.) und Cope (F.), Bestandteile v. Artocarpus integrifolia 830.
Perkin (A. G.) u. Hummel (J. J.), Die Farbstoffe und anderen Bestandteile der Chaywurzel 537.
Perkin (A. G.) und Geldard (J.), Ein Bestandteil d. Gelbbeeren 50.
Perkin (A. G.) und Pate (L.), Säureverbb. einiger natürl. gelber Farbstoffe 406. 496.
Perman (E. P.), Löslichkeiten v. Gasen in W. unter wechselndem Druck 3. 556. — Existenz v. Hydraten u. Doppelverbb. in Lsg. 6. — Geschwindigkeit des Entweichens gewisser Gase aus Lagg. wechselnder Konzentration 811.
Perman (E. P.) und John (W.), Neue Methode d. Titerstellung v. Säuren 411.
Perrier (G.), Doppelverbb. d. Fettnitrilen u. aromatischen Nitrilen mit Aluminiumchlorid 295.
Perrot (F. L.), Dissociation des Chlorzinks durch W. 1150.
Pesci (L.), Merkuriochinolinverbb. 225.
Peter (A. H.), s.: Waldstein (M. E.).
Peters u. Rost, Laboratoriumsapp. 73. 1026.
Petit, Denaturierte Sprite 1059.
Petziwal (E.), siehe: Komers (K.). — Siehe: Stift (A.).
Pfeiffer (R.), Choleravibrio 172.

Pfeiffer (Th.) u. Franke (E.), Verwertung elementaren Stickstoffs durch den Senf 841.
Pfeiffer (Th.) u. Thurmann (H.), Best. d. Nitratstickstoffs 251.
Pfleger (J.), Darst. d. Alkalimetalle aus Alkalien durch Destillation 701*.
Phelps (J. K.), siehe: Gooch (F. A.).
Philip (M.), Erzeugung u. Umwandlung v. Azofarbstoffen auf d. Faser 265.
Philippi (E.), Zwillingslamellierung am Schwerspat 941.
Philips (A.), Modifikation des Soxhlet'schen Extraktionsapp. 426. — Anthrapyridin 535. — Chinoxalinaminocarbons. 535. — Unterss. in d. Pyridinreihe 1161.
Phillips (F. C.), Vork. v. Wasserstoff u. Methan in d. Atmosphäre 1065.
Phillips (H, J.), Neue Form einer chem. Wage 410.
Phipson (T. L.), Darst. v. Citronens. aus Rohrzucker 357. 636. — Citronen- und Weins. aus Rohrzucker 1036.
dal Piaz (A.), Verwertung d. Weinrückstände [668].
Piccardi (C.), Analysen von Stallproben zur Feststellung der mittleren Zus. von Kuhmilch u. Schafmilch in Sassari 421.
Pickering (J. W.), Synthetische Kolloide u. Koagulation 235.
Pickering (S. U.), Verbindungswärme v. Stoffen im fl. u. festen Zustande 76. — Eigenschaften d. Essigs. u. ihrer Chlor- u. Bromderivv. 345. 433. — Eigenschaften v. Lagg. 1029.
Pictet (A.) und Crépieux (P.), Phenyl- u. Pyridylpyrrole 778.
Pinner (A.), Addition v. Brom zu Tetrols. 758. — Nikotin 779. 1162. — Existenz d. aus HCy entstehenden Imidoäther; das zweiwertige C-Atom 1043.
Pirsson (L. V.), Enargit 614. — Phonolitfelsen von Montana 1177.
Pizzi (A.), Genesis d. Glyceride flüchtiger Fettss. im Fette d. Milch 834. — Kompensationsdensimeter 953.
Platania (G.), Hiphonit 942.
Platt (C.), siehe: Griffiths (A. B.).
Plöchl (J.), siehe: v. Miller (W.).
Plugge (P. C.), Identität von Baptitoxin u. Cytisin 367. — Vork. von Cytisin in verschiedenen Papilionaceen 827. — Matrin 827.
Poehl (A.), Spermin 686.
Pohl (E.), siehe: Salomon (A.).
Polenske (E.), Konservierungsmittel für Fleisch 544. — Zuckerkouleurersatz 548. — Nordhäuser Kornwürze 548. — Butterfett und Nachw. v. Verfälschungen der Butter 618.
Pollacci (G.), Unters. von Harnsedimenten 60. — Verteilung der Phosphors. in d. vegetabilischen Geweben 230.
Pommerehne (H.), Alkaloide v. Berberis aquifolium 138.
Pond (F. J.), siehe: Wallach (O.).
Ponzio (G.), siehe: Fileti (M.).
Pope (W. J.), Krystallformen d. Natriumsalze der substituierten Anilss. 916. — Krystallformen der stereoisomeren $\alpha\alpha'$-Dimethylpimelinss. 917. — o-Benzoësäuresulfinid 927.
Portmann (B.), siehe: Hell (K.).
Posner (Th.), siehe: Gabriel (S.).
Posth (W.), siehe: Bredt (J.).
Postojew (J. J.), Ein automatischer App. zum Filtrieren v. Fll. bei höheren Temperaturen 1.
Potilizin (A. L.), Konst. d. Gipses 1066.
Pratt (J. H.), Doppelhaloïde von Cäsium, Rubidium, Natrium und Thallium 7. — Siehe: Penfield (S. L.).
Prentice (M.), Darst. eines Doppelsalzes v. Natriumsulfit u. Natriumcarbonat 806*.
Prescott (A. B.), Perjodide 1065.
Přibram (R.), Einfacher Extraktionsapp. 329. — Neuer Brenner für Natriumlicht 329.
Priest (W. B.), Darst. einer weifsen Deckfarbe 271*.
Pringsheim (N.), Niederschläge in Gallerte 559.
Prior (E.), Vergärungsgrad d. Bieres 579. — Vergärung von Bierwürzen 580. — Hefen Frohberg und Saaz 580. — Erklärung d. Gärungserscheinungen 1099.
Přiwoznik (E.), Einfluſs einiger Platinmetalle auf die Richtigkeit der bei den Goldinquartationsproben erzielten Resultate 256. — Merkwürdige Strukturveränderung d. Glases durch Erwärmung 427.
Procter (H. R.), siehe: Parker (J. G.).
Proksch (E.), Nachw. von Rheum im Harne 65.
Prosio (P.), siehe: Schiff (R.).
Prost (E.), Beziehungen zwischen der Schmelzbarkeit u. d. Zus. d. Steinkohlenasche 699.
Prud'homme (M.), Säurefuchsin 92. — Sulfonierte Triphenylmethanfarbstoffe 92. 893. — Einw. v. Zinkstaub auf p-Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan 224. 870. — Beryllbeize 264.
Puchner (H.), Best. d. Trockensubstanz im Torf 804.
Purdie (Th.) u. Bolam (H. W.), Aktive Methoxyl- u. Propoxylbernsteinss. 813.
Purdie (Th.) u. Walker (J. W.), Aktive Milchss. 157. 393.
Purdie (Th.) u. Williamson (S.), Ester der aktiven Methoxy- und Äthoxybernsteinss. 813.
Pusch (A.), Diphenacylessigsäure 775. — Bromhaltiges Nebenprod. von d. Darst. d. Diphenacylessigs. aus Bromacetophenon 775.

[illegible] E., siehe: Curtius (Th.).
[illegible] W. R., Argon 11.

[illegible] Benzolsulfo-o-toluidin 91.
[illegible] L., Thermophile Bak-[illegible]
[illegible] M., Darst. u. Anw. d. Karmin-[illegible] 91.
[illegible] R., siehe: Struve (A.).
[illegible], siehe: Ishewski.
[illegible] (C.), Synthesen aro-[illegible] Kohlenwasserstoffe 37.
[illegible] P. N., Nachw. v. Chlor, Brom [illegible] organ. Verbb. 184. — Kurze [illegible] mit weitgehender Skala 954.
[illegible] W., Verb. des Argons 524. — [illegible] Mond L.).
[illegible] W., Collie (J. N.) u. Travers M., Helium, ein Bestandteil gewisser Mineralien 455.
[illegible] (W. W.), Molekularkonst. v. Fl. 279.
[illegible] F., Das periodische System 1028.
[illegible] F. M., Osmotische Erscheinungen [illegible]
[illegible] O., Phosphoreisensinter 1012.
[illegible] Ed.), Beurteilung verdorbenen [illegible] 1093.
[illegible] G.), Ferrocyankupfer 152.
[illegible] M.), siehe: Zecchini (M.).
[illegible] (Lord), Argon 349. — Refrak-[illegible] Zähigkeit v. Argon u. Helium 1112.
[illegible] (B.), siehe: Kruis (K.).
[illegible] (B.) u. Sulc (O.), Lävulose und [illegible] Huminsubstanzen 593.
[illegible] (E.) u. Boeri (G.), Die im Gefolge von Sauerstoffmangel auftretenden Stoffwechseländerungen 1128.
[illegible] (A.), Molekulare Umwandlungen d. Chromihydrate 210.
Reissert (A.), Rk. zwischen Phenylhydrazin u. Chloressigäther 103.
Reminolfi (G.), Unterss. über Futter v. Sumpfwiesen 841.
Remsen (J.), Chloride d. o-Sulfobenzoës. 43.
Remisen (J.) und Coates jun. (C. E.), Einw. v. Anilin u. v. Toluidinen auf o-Sulfobenzoës. 43.
Remsen (J.) u. Kohler (E. P.), Einw. v. Anilin auf d. Chloride d. o-Sulfobenzoësäure 44.
Remsen (J.) u. Sanders (A. P.), Trennung d. 2 Chloride d. o-Sulfobenzoës. 45.
Renard (A.), Ozobenzol 37. — Ozotoluol 1151.
Renauld (E.), siehe: Bamberger (E.).
Rennie (E. H.), Farbstoff von Lomatia ilicifolia n. Lomatia longifolia 537.
Répin, Absorption d. Abrins 575.
Retgers (J. W.), Dimorphie d. Natriumchlorats 588. — Definition d. Begriffes „Krystall" 938. — Darst. v. Phosphorwasserstoff 1066.
Reverdin (F.), Neuere Farbstoffe 517.
Rey (J. G.), Ausscheidung u. Resorption des Kalkes 55. — Resorption und Ausscheidung d. Kalkes 837.
Reynolds (W. G.), siehe: Gooch (F. A.).
Richards (J. W.), Reduktion d. Tonerde, betrachtet v. thermochem. Standpunkt 13.
Richards (Th. W.) u. Rogers (E. F.) Atomgew. v. Zink 888.
Richmond (H. D.), Titrierte Säurelegg. 412. — Best. d. flüchtigen Fettss. 847. 949.
Richmond (H. D.) u. Boseley (L. K.), Nachw. v. Formalin 463.
Richter (M.), Verhütung der Selbstentzündung fl. Kohlenwasserstoffe 1023*.
Richter (P. F.), Der Befund v. salpetriger Säure im frischen Harne 176.
Riddick (D. G.) siehe: Fox (W.).
Rideal (S.), Formalin als Milchkonservierungsmittel 464.
Riedel (J. D.), Darst. v. p-Acetylamidophenylhydrazin 71*. — Darst. v. Benzylphenetidin 672*. — Darst. eines Kondensationsprod. aus Acetylamidophenylhydrazin u. Salicylaldehyd 700*.
Riegler (E.), Verh. d. Saccharins zu den verschiedenen Enzymen 55.
Riegler (E.), Best. d. Traubenzuckers 322. — Zersetzung d. Wasserstoffsuperoxyds durch Silberoxyd 545.
Ries (H.), Künstl. Krystalle v. Zinkoxyd 660.
Rietsch (M.) u. Herselin (M.), Gärung mit Saccharomyces apiculatus u. ellipticus 871.
Rietschel u. Henneberg, Kafilldesinfektor, App. zum hygienisch sicheren Vernichten v. Kadavern 498.
Rigollot (H.), Einw. d. infraroten Strahlen auf d. Schwefelsilber 428.
Rijin siehe: Van Rijin.
Rimini (E.), Dimethylglyoxim 963. — Siehe: Angeli (A.).
Ringhardts, Physiolog. Wirkung des Nikotins 1163.
Rivals siehe: Berthelot.
Rivals (P.), Bildungswärmen d. Benzoylchlorids u. Toluylchlorids 9. — Phtalylchlorid u. Phtalid 88.
Rivière (G.) u. Bailhache, Alkoholbereitung durch Gärung v. Asphodelus ramosus u. Scilla maritima 1164.
Röder (L.), siehe: Goldschmidt (H.).
Röhmann (F.), Salzartige Verbb. des Caseïns 684. — Siehe: Liebrecht (A.).
Röhmann (F.) u. Lappe (J.), Laktase d. Dünndarms 998.
Roeser, Einfl. d. Lichtes auf Eisenchloridlösung 858.
Roesler (L.), Süfsweine 513.
Röfsler (F.), Synthese einiger Erzmineralien 179.
Rössler (O.), Kultivierung v. Crenothrix polyspora 173.

Röttgen (A.) siehe: Jannasch (P.).
Rogers (E. F.) siehe: Richards (Th. W.).
Rolffs (J.), Butter u. Margarine 422.
Roloff (M.), Kryohydrate 344.
Romburgh siehe: Van Romburgh.
Romijin (G.), Nachw. v. Formaldehyd 257.
v. Romocki (S. J.), Geschichte der Explosivstoffe [471].
Rompel (J.), Neuer Fundort für Andalusit auf d. Heimspitze in Vorarlberg 379.
Roos (E.), Einw. d. Schilddrüse auf den Stoffwechsel 836.
Roos (J.), siehe: Benario.
Roques (F.), Cinchonicin 134.
Rose (E.), siehe: Jannasch (P.).
Rose (T. K.), Schmelzen von Goldlegierungen 155. 437. — Dissociation d. Goldchlorids 478. 566. — Eigenschaften der Chloride d. Goldes 525.
Rosell (C. A. O.), Ferrate 1067.
Rosemann (R.), Giftigkeit d. Acetylens 998.
Rosenblum (J. A.), Scheinbarer Eisengehalt u. Schwefelwasserstoffgehalt bei Tiefwässern 318.
Rosenstein (W.), siehe: Lewin (L.).
Rosenstiehl (A.), Rosanilin und seine Sulfosäuren 93.
Rossignoli (D.), Quarz 801.
Rossiter (E. C.), s.: Crowther (H. W.).
Rost siehe: Peters.
Rost (E.), Ausscheidung des Caffeïns u. Theobromins im Harn 654.
v. Rothenburg (R.), Konstitutionsfrage d. n-Phenylpyrazolone 37. — Antipyrinsynthese 216. — Isomeriefälle in der Pyrazolreihe 216. — Phtaleïnschmelze 216. — Chem. Äquivalenz 276. — Synthetische Verss. in d. Pyrazolreihe 289. 360.
Rouvier (G.), Fixierung v. Jod durch d. Kartoffelstärke 26.
Rowland, Käse und Butter als mögliche Verbreiter v. Typhus u. Cholera 875.
Rubner (M.), Strahlende Wärme irdischer Lichtquellen in hygienischer Hinsicht 58. 235. 315. 317. — Wärmeleitungsvermögen d. Grundstoffe unserer Kleider 1003. — Wärmeleitungsvermögen d. Gewebe unserer Kleidung 1004.
Rudewitsch (W.), siehe: Zelinski (N.).
Rudolphi (M.), Lösungs- u. Dissociationswärmen einiger organ. Silbersalze 346. — Giltigkeit der Ostwald'schen Formel zur Berechnung d. Affinitätskonstanten 521.
Rügheimer (L.), Hippuroflavin 643.
Rügheimer (L.) und Kronthal (W.), Benzylchinolin 141.
Ruhemann (A.), siehe: Holde (D.).
Ruhemann (S.) u. Morell (R. S.), Konst. d. Pyrazolone 33.
Ruhemann (S.) und Orton (K. J. P.), Unterss. in d. Malonsäurereihe 918.
Rullmann, chemisch-bakteriolog. Unters. v. Zwischendeckenfüllungen 372. 540.
Rumpel (Th.), Choleravibrio 172.
Rumpf, Ausscheidung und Bildung von Ammoniak 794.
Runge (C.), Irdisches Helium (?) 282.
Runge (C.) u. Paschen (F.), Helium 209. — Spektrum d. Heliums 462. — Bestandteile d. Cleveïtgases 885.
Runyan (E. G.) u. Wiley (H. W.), Best. kleiner Mengen von Phosphors. nach d. Citratmethode 321.
Rupe (H.) u. Heberlein (G.), Einw. v. Phenylhydrazin auf Chloracetanilid 489.
Russell (O. F.), siehe: Kipping (F. S.).

Sabatier (P.), Wasserhaltige Metallchloride 150.
Sabatier (P.) u. Senderens (J. B.), Reduktion des Stickoxyds 10. 710. — Reduktion d. Stickoxyduls durch d. Metalle 149. 710. — Einw. d. Stickoxyduls auf Metalle u. Metalloxyde 886.
Sage (C. E.), siehe: Parry (E. J.).
Salfeld, Wrkg. v. Lehm aus dem Untergrunde 1130.
Salkowski (E.), Pentosurie 177. — Autodigestion d. Hefe 870.
Salkowski (H.), Esterbildg. bei aromatischen Amidoss. 764.
Salomon (A.) u. Pohl (E.), Einw. von Hydrazinen auf Acetylentetracarbonsäureester 440.
Salomon (W.), Kontaktmetamorphismus d. permischen Sandsteine des Val Daone 454.
Salomonson (H. W.), Rk. der Alkaloidsalze mit verschiedenen Indikatoren 536. 826.
Salzer (Th.), Krystallw. 747.
Samelson, Ein colchicinartiges Ptomaïn 464.
Samelson (J.), Butteranalyse 740.
v. Sandberger (F.), Blei- und Fahlerzgänge in der Gegend von Weilmünster und Runkel 247.
Sandmeyer (W.), Ausnutzung d. Paranucleïns im tierischen Organismus 835.
Sandoz & Co., Darst. v. Leukobasen d. Triphenyl-, bez. Diphenylnaphtylmethanreihe aus Auramin 704*.
Sani (G.), Modifikation d. Bestimmungsmethode für lösliche Phosphorsäure in Thomasschlacken 414.
Saniter (H.), Chrombest. in Chromerzen u. Ferrochrom 735.
Sansoni (F.), Krystallformen des Kalkspates 656.
Sassen (A.), siehe: Woltering (P.).
Saude siehe: Ben Saude.
Saunders (P. A.), siehe: Remsen (J.).
Scacchi (E.), Krystallform des Alkaloids v. Lupinus albus 755.
Schäffer (E.), Nitrosoanilin 105.

Schaerges C., Chemische Bestandteile d. Thymusdrüse 52.
Schaffer F., Nachw. des Martiusgelbes in Farbwaren 415.
Scharff M., siehe: Duden (P.).
Scharfenberg (O.), siehe: Wallach (O.).
Scharizer R., Krystallgestalt des Dinitrochloracetophenons 592. — Thalliumarsenate 711.
Schattenfroh (A.), Kürbisöl 228. — Siehe Fresenius (H.).
Schedenz (H.), Reisverfälschung 1167.
Schenck (F.), Muskelarbeit u. Glykogenverbrauch 835.
Scherff (F.), siehe: Fuchs (F.).
Schiff (H.), Optisches Verh. der Gerbs. 817.
Schiff (R.), Thioessigs. 182. — Darst. d. Oxims d. Acetessigesters 1117.
Schiff (R.) und Prosio (P.), Synthese v. Pyridinderivv. 894.
Schild (H.), Argon 9.
Schild (W.), Nitrobenzolvergiftung 1168.
Schilling, Praktische Erfahrungen bei der Carburierung des Leuchtgases mit Benzol 469.
Schilling (W.), siehe: Paal (C.).
Schimmel & Co., Bayöl 307.
Schimpff (W.), Sylvin v. Stafsfurt 980.
Schjerning (H.), Die in der Bierwürze vorhandenen amorphen, stickstoffhaltigen organ. Verbb. 325.
Schkolnik (G.), Reduktion d. m-Xylolazokresetols 770. — Siehe: Fertsch (F. K.), siehe: Düsterbehn (F.).
Schlegel (H.), siehe: Kämmerer (H.).
Schlesinger (H.) und Becker (H.), Grundzüge d. Ernährung d. gesunden u. kranken Menschen [472].
Schloesing (Th.), Explosionszündhölzer 698.
Schloesing fils (Th.), Unters. d. Keimung 230. — Best. des Argons 945. 1057.
Schmelck (L.), Leuchtöle u. Lampen 198. — Norwegische thorium- und yttriumhaltige Mineralien 944.
Schmidt (A.), Krystallographische Unterss. 655.
Schmidt (E.), Mineralw. von Montbarry 1015.
Schmidt (F. W.), Cyanhaltige Doppelsalze d. Ag und Hg 564.
Schmidt (M.), siehe: Zincke (Th.).
Schmidt (P. F.), Reduktionsprodd. des Oxalyldiacetophenons 87.
Schmidt (R.), siehe Stohmann (F.). — Siehe: Tiemann (F.).
Schmitt (F.), siehe: Jannasch (P.).
Schmitz (K.), siehe: Elbs (K.).
Schmitz (P.), siehe: Baumann (E.).
Schmitz-Dumont (W.), Unters. der Lederfette 189. 190.
Schmitz-Dumont (G.), Theorie des galvanischen Elementes 881.
Schneegans (A.), Salicyls. in Radix Senegal 500.
Schneegans (A.) und Gerock (J. E.), Gaultherin 134.
Schneider (A.), Prüfung von Plumbum acet. 1052. — Borosol 1054.
Schneider (E. A.), Nachw. kleiner Mengen Kaliumcyanat im Cyankalium 415.
Schneider (J.), Indigotinbest. 506.
Schneider (O.) und Arzruni (A.), Der ägyptische Smaragd 984.
Schneller (A.) u. Wisse (W. J.), Verfahren, Sauerstoff zu ozonisieren 205*.
Schöndorff (B.), Harnstoffbest. 951.
Schönherr (O.), siehe: Elbs (K.).
Scholl (R.) und Born (G.), Einw. von Stickstofftetroxyd auf Ketoxime 85.
Scholtz (M.), Aldehyd d. Piperins. 134. — Kondensationsprodd. des Piperonylakroleïns 135. — Überführung aliphatischer Oxime in Pyridinderivv. 448.
Schoop (P.), Elektrolyse v. Chlorcalciumlsgg. 581. 697. — Sekundärelemente [670]. — Bildung von Überschwefels. im Bleisammler 881.
Schrank (J.), Bakteriol. Unterss. fauler Kalkeier 314.
Schreiber (W.), s.: Friedländer (P.).
Schrötter (H.), Albumosen 679.
Schüler (G.), Wassermesser für Salzsäurekondensationstürme 384.
Schütz (E.), siehe: Arzruni (A.).
Schützenberger (P.), Ceriterden 14. 152.
Schuftan (A.), Derivv. d. Antipyrins 34.
Schultgen (E.), s.: Kumpfmiller (A.).
Schultze (O. W.), siehe: Hantzsch (A.).
Schultze (P.), Darst. v. Benzoës., bezw. Benzaldehyd 1022*.
Schulz (R.), Unters. d. Blutes auf CO 1060.
Schulze (B.), Schwarzsamige sibirische Lupine 1130. — Taubendünger 1129.
Schulze (E.), Cellulose 595.
Schulze (E.) und Frankfurt (S.), Verbreitung d. Rohrzuckers in d. Pflanzen 141. — Berichtigung 880.
Schulze (G.), Bestandteile landwirtschaftlich benutzter Samen 687.
Schulze (J.), Salze der Chrom- und Dichroms. mit d. Schwermetallen 887.
Schumburg, siehe: Zuntz (N.).
Schunck (E.) und Marchlewski (L.), Die roten Isomeren des Indigotins und Derivv. d. Isatins 1081. — Chlorophyll 1125.
Schuster, Spektrum einfacher oder zusammengesetzter Gase 1112.
Schuyten (M. C.), Derivv. des Phenyldimethylpyrazolons 34. 642. — Best. d. Jods in organ. Substanzen 250. — Einw. v. Jod in statu nascendi auf Sublimat 858. — Jodphenyldimethylpyrazolon. Volum. Best. d. Antipyrins 922.

Schwarz, Margarinefabrikation u. Nachw. d. Margarine in d. Butter 909.
Schwarz (C.), siehe: Heber (E.).
Schwarz (F.), Neue Polyphosphors. 433.
de Schweinitz (E. A.) u. Dorset (M.), Zus. v. Bacillus Tuberculosis u. Bacillus Mallei 609.
Schweitzer (H.), Verschlechterung des Leuchterdöles 1180. — Verfälschung u. Surrogate f. Arzneimittel 1170.
Schweitzer (H.) u. Lungwitz (E. E.), Prüfung v. Aceton 464.
Schweitzer (J.), Eisenglanz und Fahlerz 940.
Searle (A. B.) und Tankard (A. R.), Bildg. v. Citronens. durch d. Oxydation v. Rohrzucker 438.
Seegen (J.). Muskelarbeit und Glykogenverbrauch 233.
Seelemann (A.), siehe: Claus (A.).
Seeler (F.), siehe: Wislicenus (J.).
Seeliger, siehe: Baum.
Seifert, siehe: Burkard.
Seifert (R.), Wertbest. d. Saccharinsorten 187. — Citrophen 1053.
Seldner (R.), Glutarimid 360.
Sell (E.), Butterprüfung 515.
Sella (A.), Krystallform d. Platososemiamin- u. d. Platososemiäthylaminplatosodipyridinchlorids 756.
Semmer, Tuberkel- u. Rotzbacillus 539.
Semmler (F. W.), Optisch-aktives Terpinol 788. — Siehe: Tiemann (F.).
Semple (W.), siehe: Hantzsch (A.).
Senderens (J. B,), siehe: Sabatier (P.).
Sendtner (R.), Grundw. in München 728. — Petroleumprüfung 1095.
Servellen (M.), Darst. v. Seifen 851.
Sestini (F.), Ozonbildg. aus Kaliumchlorat 149. — Wrkgg. d. Alaunzusatzes auf d. chem. Zus. d. Weines 384. — Guano v. Sardinien 421.
Setti (G.) u. Cuoghi (F.), Wrkgg. der Pankreaskur bei Diabetes mellitus 452.
Seubert (K.), Periodisches System 557.
Seubert (K.) u. Gaab (K.), Einw. von Eisenchlorid auf Metalljodide 350.
Seyda u. Woy, Unters. der Medizinalungarweine 65.
Sgarlata (G.), s.: Mancuso-Lima (G.).
Shaw (S.), siehe: Bedson (P. Ph.).
Shearer (A.) u. Clapp (R. R.), Darst. v. Phosphor 267*.
Sherman (H. C.), Best. d. Stickstoffs in Düngemitteln, die Nitrate enthalten 321.
Sherman (P.), siehe: Einhorn (A.).
Sherzer (W. H.), Gediegener Schwefel 800.
Shields (J.), Reduktionsprodd. d. Phenylbutyrolaktons u. d. Phenylparakonsäure 1075. — Siehe: Mond (L.).
Shirmunsky (R. M.), Desinfizierende Wrkg. d. Jodoforms 798.
Shober (W. B.) u. Kiefer (H. E.), Einw. gewisser Alkohole auf m-Diazobenzolsulfons. 296.
Shukoff (A.), Ursache d. Farbenerscheinungen, welche 1.3.5-Dinitrobenzoësäure mit Alkalien giebt 484.
Sidler (E.), Darst. v. Alkalithiosulfat 552*. — Siehe: Payelle (R.).
v. Siegroth (F.), Wirksamkeit d. elektrolytischen App. 1107.
Siepermann (W.), s.: Goldberg (A.).
Silber (P.), siehe: Ciamician (G.).
Silbermann (H.), Theorie d. Färbens 851.
Simon (L.), Einw. aromatischer Basen auf den Pyruvinsäureester 31. — Umwandlung eines Anilinsalzes in Anils. 90. — Neuere Arbeiten über die Zuckerarten 213. — Einw. der Phenylglyoxyls. auf Amine 486.
Sisley (P.), Färbevermögen der Phenole 550.
Sjögren (H.), Geolog. Beschaffenheit des Sulitelmagebietes 1014.
Sjögren (H.) u. Mauzelius (R.), Retzian 1173. — Zus. d. Humitgruppe 1174.
Sjöqvist (J.), Physiologisch-chem. Beobachtungen über Salzs. 1127.
Sjöström (O. A.), Mineralanalytische Mitteilung (Neptunit) 246.
Skubich, Chloroformfrage 799. — Dichteänderungen d. Fll. 276. 812.
Smale (F. J.), Lösungsbedingungen der Harns. im Harne 833.
Smirnow, Diphtherieantitoxine 797.
Smith (A. J.), Darst. v. Bleiweifs 272*.
Smith (C.), siehe: Cross (C. F.).
Smith (E. A.), Gold u. Silber im Kupfer 576.
Smith (E. F.), Elektrochemische Analyse [202]. — Siehe: Atkinson (E. A.).
Smith (E. F.) u. Harris (H. B.), Einw. v. Phosphorpentachlorid auf d. Dioxyde v. Zirkonium u. Thorium 590. — Elektrolytische Best. d. Rutheniums 617.
Smith (E. F.) u. Hibbs (J. G.), Einw. v. Chlorwasserstoffs. auf Salze d. Elemente 752.
Smith (E. F.) und Matthews (J. M.), Uranoxynitrid u. Urandioxyd 751.
Smith (E. F.) u. Meyer (F. L.), Einw. v. Haloidss. auf Elemente 858.
Smith (E. F.) u. Wallace (D. L.), Elektrolytische Trennungen 616.
Smith (G. O.), Fayalitkrystalle 454.
Smith (J. B.), Thermometrische Analyse 182.
Smith (R. G.), Nachw. v. Sulfaten, Sulfiten u. Thiosulfaten nebeinander 463.
Smith (Th.), Zucker in Kulturmedien für Bakterien 540.
Smith (W.), Rkk. v. Ammoniumsalzen 563.
Sobernheim, Spezifische Bedeutung der Choleraimmunität 908.

Société Anonyme des Matières Colorantes etc., Darst. von substantiven Baumwollfarbstoffen durch Einw. v. S auf acetylierte aromat. Diamine 1104*.
Société des Cuivres de France, Elektrolytische Niederschlagung u. Verdichtung v. Kupfer 701*.
Société Jeancard & Gazan, Gewinnung äth. Öle durch Dest. 1184*.
Söderbaum (H. G.), Einige vom Diphenyloxäthylamin sich ableitende heterocyklische Basen 763. — Ein Isomeres d. Diphenyloxäthylamins 1077.
Söldner, Caseïn d. Kuhmilch 226.
Soldaini (A.), Zersetzungsprodd. d. bromierten Alkaloids v. Lupinus albus 162. — Extraktion d. Alkaloide aus d. Samen v. Lupinus albus 163.
Solvay-Werke, siehe: Deutsche Solvay-Werke.
Sommer (E. A.), Einw. d. salpetrigen S. auf Styrol 111.
Sonstadt (E.), Reduktion v. Kaliumplatinchlorid 859.
Sostegni (L.), Analyse von Kupfersalzen 417.
Sostegni (L.) u. Carpentieri (F.), Teerfarbstoffe im Wein 578.
Souheur (L.), Kupferkies von der Grube Viktoria 732. — Greenockit, Wurtzit u. Smithsonit 732.
Sonlard, Jodwatte 1053.
de Souza-Brandão, Rationalität einer dreizähligen Symmetrieaxe 610.
de Souza-Brandão (V.), Krystallograph. Symbolik im hexagonalen Systeme 940.
Späth (E.), Best. von Acetylzahlen in Schweinefett, Baumwollsamenöl u. Talg 623. — Kaffeefett 624. — Gerichtlich-chem. Praxis 625. — Best. v. Neutralisationsmitteln im Bier 1090.
Speier (A.), Verbb. d. Acetons mit mehrwertigen Alkoholen 1036.
Spengler (C.), Pankreatinverdauung 497.
Spengler (A.), p-Chlorophenol als Heilmittel für Kehlkopftuberkulose 1169.
Spennrath (J.), Unters. d. gebräuchlichen Eisenanstriche 1134.
Spezia (G.), Druck bei d. Einw. d. W. auf Apophyllit u. Glas 938. — Ursprung d. Schwefels in Sicilien 1008.
Spica (M.), Aufsuchung der Salicyls. im Wein 418. — Best. des P bei gerichtlich-chem. Unterss. 1095.
Spiegel (L.), Magnesiumsilbernitrit 636. — Isopropylschwefelsäure 636. — Glyoxal 636.
Spies (P.), Kombination der Kolbenluftpumpe mit einer Quecksilberluftpumpe 1105.
Spiro (K.), siehe: Fränkel (J.).
Spott (E.), siehe: Waldstein (M. E.).
Spring (W.), Spez. Wärme des Wasserstoffsuperoxyds 335. — Zers. d. Wasserstoffsuperoxyds 858.
Spronck (C. H. H.), Darst. eines Toxins in Diphtheriekulturen 1165.
Stahre (L.), Citronensäurerk. 418.
Starke (J.), Einfl. der Eiweifskörper auf Stärke u. Glykogen 1049.
Stas (J. S.), Chem. Unterss. und spektroskopische Studien verschiedener Elemente 883.
Stavenhagen (A.) u. Engels (E.), Molybdänbronzen 859.
Stead (J. E.), Best. d. Arsens in Eisenerzen, Stahl und Gufseisen 252.
Stebbins jr. (J. H.), Identifizierung eines bestimmten roten Azofarbstoffes 196.
Steen (O.), Trennung des Wismuts und Bleies 906.
Steil (H.), Läfst sich durch mechanische Auslese des Fettes Fleisch v. bestimmtem Nährwert gewinnen? 570.
Stein (A.), Extraktionsapp. 955.
Steindler (L.), siehe: v. Limbeck (R.).
Steinhardt (E.), Kurzes Lehrbuch der Chemie [631].
Steinmetz (Ch. P.), Acetylen u. Calciumcarbid 387.
Stellwaag (A.), Entrahmungsverss. mit dem Alpha-Handseparator „Kolibri" 468.
Stepanow (A. J.), Verbrennungsbedingungen von Petroleum in Lampen 1181.
Sterling (S.), Peptonisierende Bakterien der Kuhmilch 608.
Stiebel (A.), Anw. des Zinkstaubes zum Ausfällen von Edelmetallen aus photographischen Abfallsgg. 196.
Stiefel (H. C.), Lichtempfindl. Papiere d. Photographie [669].
Stieglitz (J.), siehe: Lengfeld (F.).
Stiehl, siehe: Wallach.
Stift (A.), Pentosen- u. Pentosanbest. 67. — Siehe: Strohmer (F.).
Stift (A.) u. Petzival (E.), Klärung von Zuckerlsgg. behufs Polarisation derselben 467.
Stobbe (H.), Kondensation von Ketonen mit Estern zweibasischer Säuren 24.
Stock (A.), siehe: Beckmann (E.).
Stockmeier (H.), Papier 1178.
Stöber (F.), Kalkspat 1012.
Stoehr (C.), Pyrazine u. Piperazine 35.
Stoermer (R.), Einw. v. Chloraceton auf Natriumphenolate 87.
Stoermer (R.) u. Burkert (O.), Piperidoaceton 87. — Piperidoacetal 137.
Stoermer (R.) u. Dzimski (O.), Disubstituierte Amidoacetone 758.
Stohmann (F.), Kalorimetrische Unterss. 347.
Stohmann (F.) u. Schmidt (R.), Wärmewert d. Amide und Anilide einbasischer Säuren 347.

Stokes (H. N.), s.: Eakins (L. G.).
Stoklasa (J.), Chem. Unterss. auf d. Gebiete d. Phytopathologie 831.
Stolz (F.), Konstitutionsfrage der n-Phenylpyrazolone 529.
Stone (G. C.), Maſsanalytische Best. des Zinks 63.
Stone (W. E.) u. Lotz (D.), Zucker der Agave Americana 26.
Stoney (J.), Interpretation des Linienspektrums 1145.
Storch (V.), siehe: Friis (F.).
Stortenbeker (W.), Löslichkeit von hydratierten Mischkrystallen 706.
Stracciati (E.), siehe: Bartoli (A.).
Straus (P.), Kupfer und Mangancyanide 153.
Strauss (H.), Nachw. der Milchsäure im Mageninhalt 845.
Streatfeild (F. W.), s.: Meldola (R.).
Street (Ch.), Elektrische Öfen und ihre Anw. zur Verwandlung der Kohle in Graphit 850.
Strobel (O.), Unterscheidung v. Antipyrin, Phenacetin und Antifebrin 1088.
Strohmer (F.), Zuckerverluste d. Rüben während ihrer Aufbewahrung 626.
Strohmer (F.), Briem (H.) u. Stift (A.), Stoffbildung und Nährstoffverbrauch d. Zuckerrübe im zweiten Wachstumsjahre 374.
Strupler (A.), siehe: Hinsberg (O.).
Struve (A.) u. Radenhausen (R.), Azide substituierter Benzoëss. 865.
Stutzer (A.), Revolverpipette 273. — Analyse der Fleischextrakte 508. — Beschwerungs- u. Konservierungsmittel des gerösteten Kaffees 544. — Analyse der Fleischextrakte und Fleischpeptone 848. — Siehe: Burri (R.). — Siehe: Herfeld (E.).
Stutzer (A.) u. Burri (R.), Thermostaten 953
Sudborough (J. J.), Substituierte Benzoylchloride 42. 398. — Hydrolyse von aromatischen Nitrilen und Säureamiden 42. 398. — Einw. von Natriumäthylat auf Desoxybenzoin 42. 398. — Stilbenderivate 1080. — Konst. der Campersäure 1082.
Süss, Nylander's Reagens 844.
Sulc (O.), siehe: Raýmann (B.).
Suter (F.), Benzylcysteïn 142. — Bindung d. Schwefels im Eiweiſs 143.
Sutherland (W.), Thermodynamische Theorie der Kapillarität von van der Waals 557.
Syniewski (V.), Methylencarbonate einiger mehrwertiger Phenole 762.
Szarvasy (E.), Arsen-selen- und Arsenselen-schwefelhaltige Verbb. 1148.
Szenic (W.) u. Taggesell (R.), Derivv. d. β-Chlorcrotons. 1114.

Täuber (E.), Darst. vom o- oder p-Amidophenol abgeleiteter Äthenyldiphenylamidine 72*. — Darst. von p-Amidophenol durch Reduktion von p-Dioxyazobenzol 742*.
Taggesell (R.), siehe: Szenic (W.).
Tambor (J.), siehe: v. Kostanecki (S.).
Tammann (G.), Abhängigkeit d. Volume von Lsgg. vom Druck 706. — Einfl. d. Druckes auf d. elektrische Leitvermögen v. Lsgg. 748.
Tangl (F.) u. Harley (V.), Physiologie des Blutzuckers 837.
Tankard (A. R.), siehe: Searle (A. B.).
Tanret (C.), Glucose 25. — Modifikationen der Zuckerarten 213. 394.
Tardy, siehe: Bouchardat (G.).
Tarugi (N.), Thioessigs. 60. 183. 504. — Ausschluſs des Schwefelammoniums aus d. qualitativen Analyse 802. — Unters. der Chromate und Arsenite 1057.
Tassilly, Basische Halogenverbb. d. Erdalkalimetalle 210.
Teclu (N.), Flamme 633. — Best. der chem. Attraktionsgeschwindigkeit 883.
Teichmann (H.), siehe: Haeussermann (C.).
Thaddéeff (K.), Optische Beobachtungen am Topas 732. — Siehe: Arzruni (A.).
Thal (R.), Bleihaltiges Opium 780.
Thayer (T.) Künstl. Wintergrünöl 605.
Thenius (G.), Harze u. ihre Prodd. [669].
Thezard, Mumienknochen 52.
Thiele (E.) u. Weil (H.), Benzylenimid 531.
Thiele (F. C.), s.: Kirchhoff (W. P.).
Thiele (J.), Phenylazocarbonamid und -carbons. 1154.
Thiele (J.) u. Dimroth (O.), Indol aus o-Diamidostilben 298.
Thiele (J.) u. Ingle (H.), Derivate des Tetrazols 602.
Thiele (J.) und Wheeler (L. H.), Umlagerung von Hydrazinen in p-Diamine 398.
Thomas (V.), Einw. von Stickoxyd auf einige Metallchloride 349. — Eigenschaften d. Verbb. d. Eisenchlorürs mit Stickoxyd 524. — Einw. von Stickoxyd auf Eisenchlorür 1068.
Thomas-Mamert (R.), Nichtexistenz d. Stereoisomerie in d. Aminobutendiderivv. 675. — Amidobutenamidosäureäthylester 675.
Thomsen (J.), Systematische Gruppierung d. chem. Elemente 341. — Die mutmaſsliche Gruppe inaktiver Elemente 429. — Farbe d. Ionen als Funktion der Atomgewichte 884.
Thomson (J. J.), Elektrolyse von Gasen 882. 986.
Thomson (R. T.), Formaldehyd 65.

Thorpe (A.), Monazit, ein Helium enthaltendes Mineral 456. — Neuer Bakterienfarbstoff 573.
Thorpe (J. F.), siehe: Auwers (K.).
Thumm (K.), Fluoreszierende Bakterien 876.
Thurmann (H.), siehe: Pfeiffer (Th.).
Tibbits (J. B.), Darst. v. gefärbtem Bleiweifs 271*.
Tichomiroff (M.), Fällung v. Toxalbumineu durch Nucleïns. 903.
Tiemann (F.), Campholengruppe 786. — Bromphenylhydrazon u. Semicarbazon d. d-Camphers 788. — Siehe: Mahla (F.).
Tiemann (F.) u. Joseph, Bromphenylhydrazon u. Semicarbazon d. d-Camphers 788.
Tiemann (F.) u. Krüger (P.), Ionon u. Iron 494. — Synthese eines Methylheptenons 780.
Tiemann (F.) und Schmidt (R.), Oxydation v. Terpin, Terpinhydrat u Terpineol 446. — Umwandlung v. d- u. l-Linalool und Geraniol in Terpinhydrat 782.
Tiemann (F.) und Semmler (F. W.), Pinen 119. — Methoäthylheptanonolid 445. — Das natürlich vorkommende Methylheptenon, Linalool u. Geraniol 781. — Abbau des Dihydrocarveols und Limonens 788.
Tiemann (H.), Verbuttern v. Rahm, der mit Milchs. angesäuert wurde 376. — Untersuchungsmethoden d. Milch 621.
Tikhvinsky (M.), siehe: Kehrmann (F.).
Tilden (W. A.) und Forster (M. O.), Einw. v. Nitrosylchlorid auf Amide 80.
Tilden (W. A.) u. Marshall (B. M. C.), Einw. v. Nitrosylchlorid auf Asparagin u. Asparagins. 30.
Tirmann (J.), Aufnahme d. Eisens in d. Organismus 407. 497. 538.
Tobias (G.), Darst. von Brenzkatechin 327*. — Darst. v. Alkalisalzen d. Brenzkatechindisulfos. 327*.
Pöhl (A.), Spaltung d. Thiophens durch Piperidin 761. — Synthese einiger Benzolkohlenwasserstoffe 1073.
Tollens (B.), Oxycellulose 359. — Konst. d. Pektinstoffe 870. — Siehe: de Haas (R. W. T.).
Tolomei (G.), Oxydations d. Eisens und Stahls 992.
Torray (J.), siehe: Hill (H. B.).
Torrico y Meca, Vanadin in d. Kohlen von Yauli in Peru 945.
Tortelli (M.), Fuchsine 490.
Tower (O. F.), Superoxydelektroden 985.
Traczewski, siehe: Haaf jun.
Trapp (J.), Oleum aetherum Ledi palustris 790. 1083.
Traub & Co., siehe: Hoffmann.
Traube, siehe: Duclaux (E.).
Traube (H.), Isomorphie von Nitraten, Chloraten, Bromaten zweiwertiger Elemente 587. — Krystallographische Mitteilungen 709.
Traube (J.), Molekularvolum 1146. — Molekulargewichtsbest. 1146.
Traube (W.), Isonitramin- u. Oxazofettss. 481. — Konst. d. Isonitramine 720.
Travers (M.), siehe: Ramsay (W.).
Traverso (S.), Geologie d. Ossolathales 381.
Trevor (J. E.), Gesetz d Massenwrkg. 5.
Trey (H.), Birotation d. Glucose 1445.
Trillat (A.), Darst. v. Aminen der Fettreihe 359.
Tromp de Haas, siehe: de Haas.
Troost (L.) u. Ouvrard (L.), Verb. des Magnesiums mit Argon u. Helium 711.
Trübsbach (P. A.), Affinitätsgröfsen der Ureïde u. Isonitresoverbb. 31.
Tschermak (G.), Gewundene Bergkrystalle 941.
Tschernyscheff (Th. N.), Ramjejew sche Goldlagerstätte im Orskischen Kreise 976. — Erzlagerstätten im Nagolnyi-Gebirge 976.
Tschirch (A.), Unterss. über die Sekrete 239. 500. — Indische Fragmente 1051. — Sekrete 1089. 1170.
Tutton (A. E.), Apparat zum Schneiden, Schleifen u. Polieren genau orientierter Krystallplatten u. Prismen 938.

Ulke (J.), Neues Zinnmineral aus den Black-Hills 732. — Geologie der Zinnminen Dakotas 733.
Ulrich (Ch.), Isomaltose 594.
Ulsch (K.), Kombinierter Trockenapparat mit konstanter Temperatur 331. — Schüttelapp. 554. — Kühlapp. zur Best. des Alkohols im Bier 575.
v. Uslar (K.), Trennung d. Quecksilbers von d. Metallen d. Arsen- und Kupfergruppe 693.
Utescher (E.), Gutachten über die Möglichkeit d. Unterscheidung d. Kunsthonigs v. Naturhonig 238.

Valenta (A.), siehe: Eder (J. M.).
Valentin (V.), $\alpha\alpha$-β-Trihalogenbutterss. aus d. geometrisch-isomeren α-Halogencrotonss. 1113.
Vallot, Amerikanischer Ätzprozefs 550.
Van Bemmelen (J.), Absorptionen aus Lsgg. durch feste Stoffe 1147.
Van Dam (W.), Best. d. N in Aminen 1131.
Vandenberghe (A.), Laboratoriumsapp. 73. — Molybdändihydrooxychlorid 890.
Van den Berghe (J.), Fälschungen in Belgien 422.
Van den Hoff (E.), App. zur Darst. von Bleiweifs 701*.

n der Wal (G. H.), Acidum hydrotomicum Fathergill 1051.
n Dijken (B.), Verseifungsgeschwindigkeit einiger zusammengesetzter Äther 86.
n Ekenstein (W. A.), siehe: de Bruyn (C. A. L.).
n Ermengem (E.), Sterilisation der Wässer durch Ozon 999.
n Erp (H.), Aliphatische Nitramine 28.
n Hamel Roos, Milchunters. u. Best. v. Fett u. Albumin in kondensierter u. frischer Milch 258.
nino (L.), Arsenige Säure u. Kaliumpermanganat 692. — Siehe: v. Pechmann (H.).
an Itallie (E. J.), Aminol 1054.
an Itallie (L.), Doppelsalze des Antipyrins 1052. — Aminol 1054. — Jodzahl v. Schmalz 1094.
an Ketel (B. A.), Enzyme in fetten Ölen 549.
an Laar (J. J.), Berechnung d. Lösungswärme 563. — Formeln f. d. osmotischen Druck etc. 1147.
an Leent (F. H.), siehe: de Bruyn (C. A. L.).
an Loon (J.), Esterbildg. bei d. Meliths. u. d. beiden Hydromellithss. 48.
'an Rijn (J. J. L.), Ein Extraktionsapp. 555. — Benutzung d. Liebig'schen Kühlers zugleich als Rückflufskühler 556.
'an Romburgh (P.), Verbb. d. symmetrischen Trinitrobenzols 291.
'an't Hoff (J. H.), Verdünnungsgesetz 1147.
'an't Hoff (J. H.) und Goldschmidt (H.), Racemat v. Wyrouboff 566.
'an't Hoff (J. H.), Goldschmidt (H.) und Jorissen (W. P.), Spaltung der Traubens. 84.
Varet (R.), Unterss. über Quecksilbersulfat, -nitrat- u. -acetat 16. — Unterss. über Quecksilberchlorür, -bromür, -jodür u. -oxydul 16. 478. — Umwandlung der Quecksilbersalze in Isomere 16. 285. — Verbindungswärme d. Quecksilbers mit d. Elementen 347. — Verbb. d. Quecksilbers mit Chloriden 591. — Verbb. v. Cyanquecksilber mit d. Bromiden 708. — Verbb. des Cyanquecksilbers mit d. Jodiden 993. — Wechselzers. zwischen Quecksilbercyanid und den Salzen der Alkalien und alkalischen Erden 994. — Cyanide v. Li, Mg u. Cu 1039.
Vater (H.), Wachstumsgeschwindigkeit der Kalkspatkrystalle 939. — Aragonit 940.
Vaubel (W.), Wasserlöslichkeit einiger Substitutionsderivv. des Benzols 362. — Zersetzungsprodd. d. Thioschwefels. 857. — Die bei der Bildg. v. Azofarbstoffen sich zeigenden Gesetzmäfsigkeiten 863.
Vaudin (L.), Wanderung des Calciumphosphats in d. Pflanzen 681. — Bleichromat zum Färben v. Konditorwaren 1006.
Vautin (C. T. J.), Extraktion v. Metallen aus Oxyden u. Sulfiden 700*.
Vedrödi (V.), Best. d. Ammoniaks neben Nikotin im Tabak 692.
Veley (V. H.), Rkk. zwischen Salpeters. und organ. Verbb. 10.
Venable (F. P.) u. Baskerville (Ch.), Zirkonsulfid 15.
Vesterberg (A.), siehe: Mauzelius (R.).
Vigna (A.), Best. d. Tannins im Wein 420.
Vignolo (G.), Hypnoacetin 242. — Siehe: Marino-Zuco (F.).
Vigouroux, Reduktion d. Kiesels. durch Aluminium 12.
Villard (P.), Physikalische Eigenschaften des Acetylenhydrats 155.
Villard (P.) u. Jarry (R.), Eigenschaften der festen Kohlens. 282.
Villiers (A.) und Fayolle (M.), Nachw. der Bors. 842.
Viola (C.), Best. d. Brechungsvermögens der Mineralien in d. Dünnschliffen 377. — Das parallel polarisierte Licht bei d. Unters. der Einschlufsmineralien 610. — Ausgleichungsmethode d. geometrischen Krystallographie 610. — Hauptsatz der Symmetrie 655. — Gleiche Beleuchtung und Best. der Feldspäte in den Dünnschliffen 939.
Vogel (J.), Strychninvergiftung d. Hühner 235. — Siehe: Külz (E.). — Siehe: Pautz (W.).
Vogel (H.), Anw. des Acetylens 826. — Prüfung des Schweineschmalzes 845.
Vogt (J. H. L.), Kieslagerstätten vom Typus Röros, Vigsnäs, Sulitelma und Rammelsberg 974.
Voigtländer (F.), s.: Dennstedt (M.).
Voit (E.) u. Korkunoff (A.), Erhaltung des Stickstoffgleichgewichts 53.
Volkening (H. J.), s.: Luquer (L. M.).
Volmer (C. R.), Karamelkomponenten d. Rohrzuckers 67.
Vomacka, Eiersalz 319.
Vorländer (D.), Spaltung und Synthese des Dihydroresorcins 1073.
Vortmann (G.), Elektrolytische Best. d. Halogene 689. 1131.
de Vries (H. J. F.), β-Laktylphenylhydrazid, citronensaures u. weinsaures Phenylhydrazin 1156.

Waddell (J.), Dampfspannungen konz. Lagg. von Salzen 1029.
Wagner (M.), Darst. von Sprengstoffen 1104*.
Wagner (P.), Best. der citratlöslichen Phosphorsäure 661.

Wal, siehe: Van der Wal.
Walden (P.), Optisch aktive Halogenverbb. 81. — Optisch aktive Derivv. d. Bernsteinsäure 337. - Optisch aktive Derivate der Phenylessigsäure 746.
Waldo (L.), siehe: Gooch (F. A.).
Waldstein (M. E.), Peter (A. H.) und Spott (E.), Beizen mit Zinnverbb. 206*.
Walker (J.) und Appleyard (J. R.), Äther und Äthantetracarbons. 478. 567.
Walker (J.) und Aston (E.), Affinität schwacher Basen 276. 433.
Walker (J.) und Hambly (F. J.), Umwandlung v. Ammoniumcyanat in Harnstoff 441. 567.
Walker (J.) und Henderson (J.), Best. der Halogene nach Carius-Volhard 412.
Walker (J. W.), Äther d. aktiven Milch-, Chlorpropion- u. Brompropionss. 812. — Siehe: Purdie (T.).
Wallace (D. L.), siehe: Smith (E. F.).
Wallach (O.), Terpene und ätherische Öle 114. 117. 567. — Gebromte Derivv. d. Carvonreihe 117. — Limonennitrosochloride 118. — Berichtigung 404. — Konstitutionsbest. d. Terpineols 444. — Isomerien innerhalb d. Terpenreihe 721. — Oxydationsprodd. aus Bihydrocarvon 1158. — Pinol 1158.
Wallach (O.) u. Conroy (J. T.), Thujontribromid 116.
Wallach (O.) u. Herbig (A.), Phellandren 567.
Wallach (O.) u. Kerr, Pinole 1159.
Wallach (O.) u. Neumann (F.), Verbb. d. Carvakrol- u. Thymolreihe 447.
Wallach (O.) und Pond (F. J.), Gewinnung einiger Ketone aus Propenylverbb. 1153.
Wallach (O.) und Scharfenberg (O.), Vork. v. Thujon 115.
Wallach (O.) u. Stiehl, Pinole 1159.
Waller, Chlorjodadditionsmethode 1092.
Waller (E.), siehe: Moses (A) J.).
Wallerant (F.), Neue Formenkombination am Quarze 378.
Walter (J.), Darstellung von Diphenylmethanderivv. und ihre Überführung in Farbstoffe 326. — Neue Synthesen von Triphenylmethanderivv. 326.
Walter (L. E.), Thioderiv. d. Sulfanils. 495.
Walther (R.), Konst. d. Diazolbenzolverbindungen 98. 296. Reduktionen mit Phenylhydrazin 532.
Walton (J. V.), Bleiweifskammer 271*.
Wanklyn (J. A.), Hexylen $C_{12}H_{12}$ und Hexylhydrid $C_{12}H_{14}$ 566. — Atomgew. d. Kohlenstoffs 886.
Wanklyn (J. A.) und Cooper (W. J.), Neue Klasse von Verbb. der inaktiven Kohlenwasserstoffe 17. — Natur u. Zus. d. käuflichen russischen Kerosins 355. 551. — Tensiometer 1180.
Warren (H. M.), Selen im Meteoreisen 61. — Sauerstoff-Wasserstoff-Akkumulator 329. — Darst. von Cyaniden 442. — Trennung d. Goldes u. Silbers v. Eisen u. Stahl 663. — Akkumulatoren 1025.
Weber (H. A.) u. Mac Pherson (W.), Unters. v. Stärkesirupen 319.
Weber (K. O.), Vulkanisierung d. Kautschuks 266.
Wedding (H.), Unters. des Eisens 1057.
Wedding (W.), Lichtentwickelung von Acetylen u. Leuchtgas 198.
Wedekind (E.), s.: v. Pechmann (H.).
Wegscheider (R.), Esterbildg. 397. — Esterifizierung und Verseifung 1032.
Wehmer (C.), Aspergillus Oryzae 173. — Sakébrauerei u. Pilzverzuckerung 876.
Weibull (M.), Vesuvian 978.
Weidel (H.) u. Murmann (E.), Nitroverbb. d. Pyridinreihe 930.
Weidel (H.) u. Niemilowicz (L.), Bildung v. Thiazolderivv. aus Harns. 921.
Weigang (J.), s.: Gotschlich (E.).
Weigmann (H.), Fütterungsversuch mit Melassetorffutter bei Milchkühen 376.
Weil (H.), siehe: Thiele (E.).
Weinschenk (E.), Entstehung der Gesteine und Minerallagerstätten der östl. Zentralalpen 249. — Justierung der Nicol'schen Prismen 975.
Weintraud (W.), Ausscheidung v. Harns. u. Xanthinbasen durch die Fäces 54. — Harnsäurebildg. beim Menschen 310. — Einfl. des Nucleïns d. Nahrung auf die Harnsäurebildung 234.
Weinwurm (E.), Laboratorium f. Malzfabriken 261.
Weinwurm (S.), Guanolager in Ungarn 1129.
Weinzweig (S.), siehe: Hell (K.).
Weisberg (J.), s.: Friedländer (P.).
Weiske (H.), Wrkg. eines Futters mit sauren Eigenschaften auf d. Organismus, insbesondere auf das Skelett 233. — Knochen, Zähne etc. wilder und zahmer Kaninchen 833. — Siehe Wicke (A.).
Weifs, Konsistenzmesser 553.
Weisse (K.), Triphenylthienylmethan 399.
Welander (E.), Undekanon- u. Undekanoxims. 212.
Webbel (B.) und Zeisel (S.), Kondensation v. Furfurol mit Phloroglucin 33.
Wells (H. L.), Jodverbb. des Bleies mit überschüssigem Jod 436.
Wells (H. L.) und Boltwood (B. B.), Doppelsalze d. Cäsiumchlorids mit Chromtrichlorid 751.
Welt (J.), Aktive Amylderivv. 635.
Welte (E.), Verschimmeln d. Brotes 543.
Wendelstadt (H.), s.: Bleibtreu (L.).
Wender (N.), Viskosimeter 2. — Viskosimetrische Prüfung d. Butter auf fremde Fette 847.

Wendt (G.), Atomvolum als Schwingungsbezirk d. Atoms und das natürl. System d. Elemente 339.
Werenskiold (F.), Rapskuchen 1130.
Werner (A.), Konst. anorg. Verbb. 560.
Werner (A.) und Bial (F.), Hydroxylaminisobutters. 297.
Werner (A.) u. Buss (H.), Nitrolss. 96. — Benzyläther v. Oximen 107.
Werner (A.) u. Klein (A.), Sogenannte amidochromsaure Salze 434.
Werner (H.), Derivv. d. m-Oxybenzaldehyds 816.
Wernicke (E.), Persistenz der Choleravibrionen im W. 873.
Westphal (F.), Leuchten des Gasglühlichtes 326.
Wesson (D.), Prüfung d. Schweinefettes auf Beimengungen 845.
Weyrostek (J.), Alkalimeter 945.
Wheeler (H. L.), Einw. von Benzimidomethyläther auf aromatische o-Verbb. 295. — Halogenadditionsprodukte der Anilide 927. — Siehe: Thiele (J.).
Wichelhaus (H.), Darst. v. Di-β-naphtochinonoxyd 1104*.
White jun. (J.), Sulfonphtaleïne 926.
Wichmann siehe: Goerlich.
Wicke (A.) u. Weiske (H.), Ausnutzung d. Nährstoffe 835.
Widman (O.), Phenyl- u. Tribromphenylazocarbons. 771.
Wiede (O. F.), s.: Hofmann K. A.).
Wiedemann (E.), Chem. und Leuchtwirkungen d. Kathodenstrahlen 473. — Eine neue Art v. Strahlen 475.
Wiegand (P.), siehe: Zinke (Th.).
Wiener (O.), siehe: Liesegang (R. E.).
Wiglow (H.), siehe: Krafft (F.).
Wigner (J. H.), siehe Jannasch (P.).
Wijk (F. J.), Krystallochem. Theorie d. Silikate 656.
Wilcox (H.), Fabrikation v. Bleiweifs u. Ammonsalzen 805*.
Wilde (H.), Helium 1065.
Wiley (H. W.), siehe: Runyan (E. G.).
Will (W.), Naphtazarin aus δ-Tetranitronaphtalin (1.2.5.8.) 776.
Willgerodt (C.), Entfernung d. Phosphorwasserstoffes aus d. Acetylen 756.
Williamson (S.), siehe: Purdie (Th.).
Willstätter (R.), Neue Bildungsweise d. Tropins. 724.
Wilm, Filtration von Seew. durch Holzstämme 56. — Baumstämme als Bakterienfilter 186. — Einwanderung v. Choleravibrionen ins Hühnerei 171.
Wilson (J. A.), Best. d. Gesamtalkalis in d. Seife 284.
Wilson (W. E.), Wrkg. des Druckes des umgebenden Gases auf d. Temperatur des Kraters eines elektrischen Bogenlichtes 634.
Windhausen (F.), Ausscheidung kondensierter Gase aus Gasgemengen 205*.
Windisch (W.), Anw. d. Formaldehyds in d. Brauerei 1021.
Winkler (E.), Krystallograph. Unterss. d. Pyrazols 913.
Winkler (F.), siehe: Jolles (M.).
Winkler (W.), Tyrothrixarten und peptonisierende u. Milchsäurebakterien 1050.
Winterstein (E.), Erwiderung 307. — Chem. Zus. v. Pachyma Cocos u. Mylitta lapidescens 880.
Winton (A. L.), Best. d Kaliums 63.
Wirth (R.), Phosphorsäurebest. im Wein 946.
Wischin (R.), Untersuchungsmethoden in der Petroleumindustrie 1097. — Chem. Reinigung d. Petroleums 1180. 1180.
Wischin (R.) u. Libutti (D.), Einfl. v. schwefliger Säure auf Traubenmost 627.
Wislicenus (H.) und Kaufmann (L.), Amalgamiertes Aluminium mit W. 151. — Rkk. d. amalgamierten Aluminiums 751.
Wislicenus (J.) u. Seeler (F.), Stilbendibromüre u. Monobromstilbene 1156.
Wisse (W. J.), siehe: Schneller (A.).
de Witt (D.), Darst. v. Mannose 862.
Wittelshöver (P.), Milchsäure- od. Flufssäurehefe 193.
Wladimirow (A.), Empfindlichkeit der Tiere gegen d. Toxin d. Rotzes 1169.
Woda (C.), Erkrankungen d. Haut 453.
Wohl (A.), Reduktion von aromatischen Nitroverbb. zu Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbb. 390*. — Gewinnung u. Trennung d. Rohrzuckers 1099.
Wolf (F.), siehe: Claus (A.).
Wolff, Ölen d. Getreides 1167.
Wolff (A.), siehe: Fittig (R.).
Wolff (H.), Verbb. von Amidoguanidin mit Zuckerarten 1119.
Wolff (L.), Konst. d. Tetrins. (α-Methyltetrons.) 673.
Wolffenstein (R.), Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd auf Coniin u. β-Pipecolin 306. — Einw. von Wassersoffsuperoxyd auf Aceton und Mesityloxyd 715. — Siehe: Knudsen (P.). — Siehe Levy (L.).
Wolpert (H.), Zerstörung von Gerüchen, insbesondere d. Tabakrauches mit Hilfe d. Elektrizität 318. — Siedeverzug und Flüssigkeitsauswurf 332. — Neuerungen an Glashähnen 333.
Woltering (P.) u. Sassen (A.), Reinigung v. eisenhaltigem Grundw. 1166.
Woska (E.), Ferrum oxydatio oxydulatum 500.
Woy siehe: Seyda.
Wright (L. T.), Eine Eigenschaft der nichtleuchtenden Steinkohlengasflamme 5.
Wróblewski (A.), Bacillus mesentericus 173. — Verh. d. Sulfocyansäure zu den Magenfermenten 497. — Pepsin 884.

Wulff (L.), Morphologie des Natronsalpeters 456.
Wyatt (F.), Darst. v. Cyaniden u. Ammoniak 1016.
Wynne (W. P.), siehe: Armstrong (H. E.).
Wynne (W. P.) u. Bruce (J.), Disulfonsäuren aus Toluol 530.
Wynne (W. P.) u. Greeves (A.), Die sechs Dichlortoluole u. ihre Sulfonss. 529.

Yabe (K.), siehe: Kosai (J.).
Young (G.), Einw. von Benzaldehyd auf Phenylsemicarbazid 362.
Young (J.) u. Darling (Ch. R.), Überführung v. Gasen in Vakuumröhren 473.
Young (W. C.), Londoner Leitungswässer 463.

Zaharia (A.), siehe: Edeleanu (L.).
Zaloziecki (R.), Untersuchungsmethoden in d. Petroleumindustrie 853. — Chem. Reinigung d. Petroleums 1179.
Zecchini (F.), Organ. Verbb. mit tetravalentem Sauerstoff 862.
Zecchini (M.) u. Ravizza (M.), Gärungsverss. mit ausgewählten Hefen 384.
Zega (A.) u. Bajic (M.), Katschkawalj 1167.
Zehenter (J.), Mineralquellen Vorarlbergs 381.
Zeisel (S.), siehe: Webbel (B.).
Zeiser (F.), Einige schwefel-, selen- und tellurhaltige Ditolylverbb. 450.
Zeiss (K.), Gebrauch des Butterrefraktometers 461.
Zelinsky (N.), Hexamethylen 32.
Zelinsky (N.) und Rudewitsch (W.), Synthetische Verss. in d. Hexamethylenreihe 86.
v. Zeyneck (R.), Unters. des Inhaltes zweier Lymphcysten 175.
Zielstorff (W.), siehe: Köhler (A.).
Zilchert (P.), siehe: Lunge (G.).
Zimányi (K.), Mineralog. Mitteilungen 659.
Zincke (Th.), Eine Säure $C_5H_6O_2$ aus Hexachlorketo-R-penten 526.
Zincke (Th.) u. Schmidt (M.), Naphtazarin 123.
Zincke (Th.) und Wiegand (P.), α-α Diketotetrahydronaphtylenoxyd 125.
Zirn (G.), Milchzuckerfabrikation 1138.
Zmerzlikar, Verh. d. Aluminiums gegen W. u. dergl. 589.
Zopf (W.), Atranors. u. ihre Begleitstoffe 679.
Zsigmondy (R.), Elektrochem. Experimente 275.
Zürcher (Ch.), Oxydation des Anthrachinons 366.
Zulkowski (K.), Chemie d. Corallins u. Fuchsins 385.
Zuntz (N.), siehe: Binz (C.).
Zuntz (N.) u. Frank (E. R. W.), Vergleichende Studien üb. Wundheilung 452.
Zuntz (N.) u. Schumburg, Einw. der Belastung auf Stoffwechsel und Körperfunktionen d. marschierenden Soldaten 309.
Zuurdeeg (J.), Färben u. Wasserdichtmachen von Geweben 1104.

II. Sachregister.

Abfälle, städtische, Verwertung (Brookman) 57.
Abrin, Absorption durch die Schleimhäute (Répin) 575.
Absaugeplatten (Austen u. Broadhurst) 2.
Absinth, Verfälschung u. Analyse (Nivière u. Hubert) 696.
Absorption aus Lsgg. durch feste Stoffe (van Bemmelen) 1447.
Acet-aminopyridin (Pictet u. Crépieux) 778.
— benzylanilid (Blacher) 1079.
— essiganilid, Oxim (Schiff) 1118.
— essigester (Curtiss) 287. — Alkylierung (Bischoff) 1116. — Darst. des Oxims (Schiff) 1117. — isomerer (Jovitschitsch) 1121. — Kondensation mit Benzil (Japp u. Lander) 532. — thermochem. Untersuchungen (de Forcrand) 356.
— oximbenzyläther (Werner u. Buss) 107.
— oxymaleïnsäureanhydrid (Michael und Bucher) 962.
— tribromphenylhydrazid (Widman) 772.
— toamidonaphtol (Friedländer) 776.
— naphtalid (Meldola u. Streatfeild) 826.
— naphtochinon (Friedländer) 776.
— naphtochinonchlorimid (Friedländer) 776.
— naphtolsulfosäure (Friedländer) 776.
— nitril (Perrier) 295.
— phenonacetylamidophenoläther (Vignolo) 242.
— phenontetrazylhydrazon (Thiele und Ingle) 603.
— propiodinitril (v. Meyer) 527.
Aceton, Darst. (Bauschlicher) 671*; (Jürgensen & Bauschlicher) 1102*. — Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd (Wolffenstein) 715. — Prüfung (Schweitzer und Lungwitz) 464. — Verbb. mit mehrwertigen Alkoholen (Speier) 1036.
— bariumdisulfit (Fagard) 676.
— glycerin (Fischer) 41.
— rhamnosid (Fischer) 41.
— strontiumdisulfit (Fagard) 677.
— tetrazylhydrazon (Thiele u. Ingle) 603.
Acetonurie (Hirschfeld) 451.
Acetonylcyanessigsäureäthylester (Klobb) 918.
Acetylaceton (Curtiss) 287.
Acetyl-äthoxypropylen (Curtiss) 287.
— amidoazobenzol (Mills) 819.
— amidophenylhydrazin, Darst. (Riedel) 71*.
— amidophenylhydrazin, Kondensationsprod. mit Salicylaldehyd (Riedel) 700*.
— benzoinhydrazin (Curtius u. Blumer) 533.
— buttersäure (Vorländer) 1074.
— hippurylhydrazin (Curtius) 867.
— indileucin (Schunck und Marchlewski) 1181.
— methylamidothiazolcarbonsäurenitril (Weidel u. Niemilowicz) 922.
— mononitrotoluhydrochinon (Kehrmann u. Tikhvinsky) 395.
— nicotin (Pinner) 1162.
— orthodibromparanitroanilin, Krystallform (Beckenkamp) 712.
— paranitrophenol, Krystallform (Beckenkamp) 712.
— phenylpyrazolon (v. Rothenburg) 289.
— phtalylhydroxylamin (Errera) 863.
— succinylhydroxylamin (Errera) 862.
— thiocarbanilid (Deninger) 94.
— thymochinondioxim (Böhm) 395.
— glutarsäureester (Vorländer) 1074.
Acetylen (Steinmetz) 387. — Anw. (Vogel) 326. — zum Betrieb der Gasmaschinen (Frank) 1098. — Charakteristik (Lüpke) 859. — Giftigkeit (Gréhant; Berthelot; Moissan; Rosemann) 998. — Lichtentwickelung (Wedding) 198. — physikalische Eigenschaften (Villard) 155. — Reindarst. (Willgerodt) 756.
— gas, Verss. (Leybold's Nachf.) 956.
— hydrat (Villard) 155.
— reihe, Säuren, Einw. von Essigsäureanhydrid (Michael u. Bucher) 962.
— silber-Silbernitrat (Willgerodt) 756.
— tetracarbonsäureester, Einw. von Hydrazinen (Salomon u. Pohl) 440.
Acidum hydrobomicum Fothergill (van der Wal) 1051.

Aconitin (Freund) 1082.
Adeps Lanae, siehe: Wollfett.
Adiabatische Expansion (Natanson) 335.
Adipinsäure-ester (v. Miller u. Hofer) 1032.
— reihe, Synthesen (Montemartini) 1117.
Ackerböden, Düngerbedürfnis (Liebscher) 373.
Äpfelsäure, Rotationsdispersion (Nasini u. Gennari) 212.
Äquivalente, chemische (Marqfoy) 1148.
Äquivalenz, chem. (v. Rothenburg) 276.
Äthantetracarbonsäure, Äther (Walker u. Appleyard) 478. 567.
Äthenyldiphenylamidine, vom Amidophenol abgeleitete, Darst. (Täuber) 72*.
— thiouramil (Fischer u. Ach) 1045.
Äther, zusammengesetzte, Verseifungsgeschwindigkeit (Van Dijken) 286.
— schwefelsäuren, Ausscheidung (Munk) 310.
Äthinylphenyljodiniumnitrat (Willgerodt) 757.
Aethiops martialis (Woska) 500.
Äthoxy-äthyltetrahydroisochinolin (Fritsch) 133.
— amidochinolin, physiol. Wirkung (Maafs) 1168.
— azobenzol (Jacobson) 715.
— benzalacetalamin (Fritsch) 132.
— bernsteinsäuren, aktive, Ester (Purdie u. Williamson) 813.
— crotonsäureäther (Curtiss) 287.
— isochinolin (Fritsch) 133.
— methylenanilin (Claisen) 645.
— methyltetrahydroisochinolin (Fritsch) 133.
— oxyazobenzol (Meyer) 771.
— tetrahydroisochinolin (Fritsch) 133.
— toluylsäure (Friedländer u. Mosczyc) 92.
Äthoxylcumalindicarbonsäure (Band) 22.
Äthyl-acetylaceton (Curtiss) 287.
— adipinsäure (Montemartini) 1117.
— alkohol, Fabrikation aus Asphodelus ramosus u. Scilla maritima (Rivière und Bailhache) 1164. — Synthese (Caro) 437. — Trennung von Methylalkohol (Cari-Mantrand) 192. — Siehe Alkohol, Weingeist etc.
— amin (Trillat) 360. — Darst. (Jean) 27.
— anhydrodibenzilacetoessigsäure (Japp u. Lander) 533.
— anilin, Formylderiv. (Hirst u. Cohen) 531.
— anisylketon (Wallach u. Pond) 1153.
— antipyrin, Krystallform (Winkler) 913.
— benzylharnstoff (Dixon) 213.
— camphoronsäureester, Krystallform (Fock) 591.
— chlorfumaramat (Thomas-Mamert) 675.
— cumarsäure (Werner) 816.
— formanilid (Claisen) 645.
— glucosid (Fischer) 40.
— glyoxalidin (Klingenstein) 28.
— imidochlorkohlensäureäther (Nef) 599.
Äthyl-isocampholsäureäther (Guerbet) 535.
— hydantoinpropionsäure (Duvillier) 31.
— isoeugenoldibromide (Hell u. Portmann) 774.
— mesitylen (Pöhl) 1073.
— natriumacetylhyposulfonat, Krystallform (Boeris) 755.
— nitrolsäurebenzolsulfonester (Werner u. Buss) 96.
— oxychinazolin (v. Niementowski) 300.
— oxyphenylcrotonsäure (Werner) 816.
— phenacylcyanessigsäureäthylester (Klobb) 918.
— phtalazon (Gabriel u. Müller) 489.
— piperin (Scholtz) 136.
— piperinsäure (Scholtz) 135.
— toluchinon (Bayrac) 892.
— tolunitril (Defren) 1152.
— toluol, Darst. (Bayrac) 891; (Defren) 1152.
— toluolsulfosäure (Defren) 1152.
— trimethylbenzol (Jannasch u. Wigner) 815.
Äthylen, Einw. d. Wärme (Lewes) 355.
— kohlenwasserstoffe, haloidsubstituierte Oxyde (Faworsky) 285.
— phenylendiamin (Hinsberg u. Strupler) 643.
Äthyliden-diphenylsulfon, Darst. (Otto und Mühle) 112.
— bisantipyrin (Schuftan) 35.
Ätz-alkalien, Darst. aus Chloralkalien (Basset u. v. Baranoff) 1024*.
— methode in der krystallographischen Forschung (Baumhauer) [390].
— prozefs, amerikanischer (Vallot) 550.
Affinität schwacher Basen (Walker und Aston) 276. 433.
Affinitäten von S. (Kastle u. Keiser) 278.
Affinitätskonstanten, Berechnung (Rudolphi) 521.
Agar, Bereitung (Haegler) 164.
Ahornzucker, verfälschter 320.
Akanthit aus Colorado (Chester) 457.
Akkumulator (Warren) 329; (Schoop) 670.
— neue Form (Warren) 1025.
Akonitalkaloide (Dunstan u. Carr) 536.
Akonitin, Konst. (Dunstan u. Carr) 306.
Akridin, Bildg. aus Nitrodiphenylmethan (Fischer) 112.
— derivate (Ehrmann) 520.
Alantolakton (Bredt u. Posth) 48.
Alantolsäure (Bredt u. Posth) 49.
Alaun, Korrosionserscheinungen (Ben Saude) 501. — Nachweis in Weinen (Georges) 416.
Albumosen (Schrötter) 679.
Aldehyd, Best. im Weingeist (Medicus) 1060
— collidin, substituierte Amidoabkömmlinge (Knudsen) 492.
Aldehyde, aromatische, Kondensation mit Cyanacetamid, Malonamid u. Malonitril (Heuck) 762. — Kondensation mit Aceton

(Barbier u. Bouveault) 286; mit Ketonen (Barbier u. Bouveault) 158. — Thermochemie (Berthelot) 636. — thermochem. Beziehungen (Berthelot u. Rivals) 8. — Verbb. mit Metalldisulfiten (Fagard) 676.
Aldol d. Diacetyls (v. Pechmann u. Wedekind) 757.
Aldoximsalze (Goldschmidt u. Röder) 820.
Alexandrolit (Losanitsch) 1173.
Alizarin, Darst. (Farbwerke) 670*. — Synthese aus Hemipins. (Lagodzinski) 225.
— amid (Lagodzinski) 225.
— bordeaux, Amidosulfos., Darst. (Farbenfabriken) 856*.
Alkalicarbonate, Kaustisieren (Neuendorf) 806*.
Alkalien, fettsaure, Verh. in Ggw. v. W. (Krafft u. Wiglow) 1033.
Alkali-metalle, Aufbewahrung (Kissling) 844. — Darst. (Pfleger) 701*.
— meter nach Weyrostek (Kreidl) 945.
— metrie, Borax als Urmafs (l'erman u. John) 411. (Richmond) 412.
— phosphide (Hugot) 524.
— salze, Best. in feuerfesten Thonen (Cameron) 255.
— superoxyd, Darst. (de Haën) 1024*.
— thiosulfat, Darst. (Sidler) 552*.
Alkaloid von Lupinus albus, Krystallform (Scacchi) 755; zerfliefsliches (Soldaini) 162. — neues, im Kaffee (Palladino) 494. — von Sophora angustifolia (Plugge) 827.
Alkaloide von Berberis aquifolium (Pommerehne) 138. — aus Cannabis (Marino-Zuco u. Vignolo) 138. — Dauer d. Giftwrkg. (Hüfner) 309. — der Fumariaceen und Papaveraceen (Battandier) 162. — Isolierung u. Best. (Kippenberger) 506. — aus Lupinus albus, Extraktion (Soldaini) 163.
Alkaloidsalze, Rk. mit verschiedenen Indikatoren (Salomonson) 536. 826.
Alkeïne, alicyklische (Bamberger u. Deicke) 823.
Alkine, alicyklische (Bamberger u. Deicke) 823.
Alkohol, Anlagerung an Cyan (Nef) 638. — Best. im Bier (Ulsch) 575. — reduzierende Wrkg. (Kerp) 437.
— gärung, Einfl. organ. SS. (Lafar) 370.
— hefen, Ursprung (Jörgensen) 539.
Alkohole, Best. (Duclaux) 664. — Best. d. Verunreinigungen (Monari u. Carlinfanti) 421. — gechlorte, Carbonylverbb. (Faworsky) 285. — mehrwertige, Verbb. mit den Ketonen (Fischer) 41. — nitrierte, Synthese (Henry) 156. 525. — Thermochemie (Berthelot) 635. — thermochem. Beziehungen (Berthelot u. Rivals) 8.
Alkyl am Stickstoff, Best. (Herzig und Meyer) 678.
Allanit aus New-Yersey (Eakle) 614.
Allo-cinnamylidenessigsäure (Liebermann) 224. — Umlagerung (Liebermann) 215.
— diphenyldioxypentamethencarbonsäure (Pusch) 775.
— fluoresceïn (Pawlewski) 1074.
— furfurakrylsäure, Umlagerung (Liebermann) 215.
— phansäurethiobenzylester (Fromm) 111.
Alloxan, biologische Wrkg. (Lusini) 727. 838.
Alloxantin, biologische Wrkg. (Lusini) 727. 838.
Alloxazin (Kühling) 772.
Allozimmtsäure (Erlenmeyer) 647.
Allyl-acetamid (Clayton) 439.
— alkohol, Phosphorsäureester (Cavalier) 360. 863.
— formamid (Clayton) 439.
— phenylharnstoff (Dixon) 214.
Aloë, Nachw. in Gemischen (Kremel) 1059.
Alpha-Handseparator (Stellwaag) 468.
Aluminium, amalgamiertes, Rkk. (Wislicenus u. Kaufmann) 751; als Reduktionsmittel (Wislicenus und Kaufmann) 151; (Cohen und Ormandy) 349. — Doppelsulfide, Darst. (Jaennigen) 205*. — Einw. v. W. u. A. (Hugonnenq) 151. — Elektrometallurgie in Amerika (v. Halin) 910. — Gewinnung (Borchers) 68. — Verh. gg. W. (Donath; Zmerzlikar) 589. — Verteilung in den Pflanzen (Berthelot u. André) 230.
— ammoniumsalicylat, wasserlösl., Darst. (v. Heyden Nachf.) 672*.
— chlorid, krystallisiertes (Dennis) 564. — Verb. mit NO (Thomas) 349.
— geräte (Balland) 711.
— phosphat v. Algier (Carnot) 459.
— sulfat, Verh. gg. Kaliumchromat (Godamer) 1067.
— verbindungen, Reduktion durch Elektrolyse (Gooch u. Waldo) 807*.
Ameisensäure, Best. (Freyer) 419; durch Titration mit Kaliumpermanganat (Jones) 418. — spez. Wärme (Massol u. Guillot) 427.
Amide, einbasische Säuren, Wärmewert (Stohmann u. Schmidt) 347. — Einw. v. Nitrosylchlorid (Tilden u. Forster) 30.
Amidine, gemischte (v. Pechmann) 1077. — Tautomerie (Marckwald) 161.
Amido-acetone, disubstituierte (Stoermer u. Dzimski) 758.
— äthylmethylketon (Künne) 814.
— alizarinsulfosäure, Darst. (Farbwerke) 1183*.
— azobensol (Mills) 819.
— azoverbindungen, Thionylamine (Michaelis u. Erdmann) 790.
— benzazid (Struve u. Radenhausen) 866.
— benzhydrazid (Struve u. Radenhausen) 866.
— benzenylamidokresol (Lellmann u. Ebel) 38.

Amido-benzoësäure (Salkowski) 765.
— benzolazotoluol (Mills) 819.
— benzoylbenzoësäure (Limpricht) 396.
— butenamidosäureäthylester (Thomas-Mamert) 675.
— buttersaures Kupfer, Krystallform (Boeris) 755.
— butylmethylketon (Künne) 815.
— carvakrol (Wallach u. Neumann) 448.
— chromsaure Salze (Werner u. Klein) 434.
— diimidonaphtol (Will) 776.
— dimethylbenzylamin (Friedländer und Mosczyc) 92.
— diphenylphenylendiamin (Fischer) 107.
— guanidin, Verbb. mit Zucker (Wolff) 1119.
— isochinolinjodmethylat (Claus und Gutzeit) 302.
— ketone d. Fettreihe (Künne) 814.
— malonsäure (Ruhemann u. Orton) 918.
— methyläthoxydiphenylamin (Fertsch, Marsden u. Schkolnik) 765.
— naphtindon (Fischer u. Hepp) 221.
— naphtoësäureamid (Friedländer u. Weisberg) 777.
— naphtol (Friedländer) 776.
— naphtoldisulfosäure, Darst. (Farbenfabriken) 392*. 552*.
— naphtolsulfosäure, Darst. (Bad. Anilin- u. Sodafabrik) 1023*.
— naphtolsulfosäuren, Darst. (Farbenfabriken) 203*.
— naphtolsulfosäuren aus Napthylamindisulfos. (Cassella & Co.) 1023*.
— naphtylnaphtindulin (Fischer u. Hepp) 222.
— nikotins. (Philips) 1161.
— phenol, Darst. durch Reduktion von p-Dioxyazobenzol (Täuber) 742*.
— phenol, Derivv., Darst. (Farbenfabriken) 743*.
— phenolderivate, alkylierte, Darst. (Farbenfabriken) 700*.
— phenole, alkylierte, Darst. (Farbenfabriken) 879*.
— phenolsulfonsäure (Noyes u. Dorrance) 1078.
— phenolsulfosäuren, Darst. (Farbenfabriken) 672*.
— phenylbenzothiazole, Nitroderivv., Darst. (Farbenfabriken) 672*.
— phenylessigsäure (Salkowski) 764.
— phenylindulin (Fischer u. Hepp) 219.
— phenylnaphtylamin (Fischer) 107.
— phenylphenomauveïn (Fischer u. Hepp) 219.
— phenylpyrazolon (v. Rothenburg) 289.
— phenyltolylketon (Limpricht) 396.
— phenylxylylketon (Limpricht) 397.
— propylmesitylen (Töhl) 1073.
— pyridincarbons. (Blumenfeld) 723. 724.
— rosindon (Fischer u. Hepp) 220.
— säuren, aromatische, Esterbildg. (Salkowski) 764.
Amido-tetrazol, Derivv. (Thiele u. Ingle) 608.
— tolylphenylamin, Darst. (Farbenfabriken) 71*.
— siehe auch Amino.
Amidoxyl-essigsäure (Traube) 720.
— phenylpropionsäure (Traube) 720.
— valeriansäure (Traube) 720.
Amidoxime, Einw. v. Halogenen u. Thiophosgen (Krümmel) 772.
Amine, aromatische, Formylderivv. (Hirst u. Cohen) 530. — Bildungsgeschwindigkeit (Menschutkin) 277. — Darst. der Fettreihe (Trillat) 359. — gemischte sekundäre (Hinsberg und Strupler) 642. — halogenisierte (Gabriel und Posner) 88. — sekundäre und tertiäre, partielle Oxydation (de Haas) 1120.
Amino-butendiderivate, Nichtexistenz der Stereoisomerie (Thomas-Mamert) 675.
— dinitrobenzol, Einw. von alkoholischem Schwefelammonium (Kehrmann) 486.
— methandisulfosäure (v. Pechmann und Manck) 1042.
Aminol (van Itallie, L.; van Itallie, E. J.) 1054.
Ammoniacum (Lus) 1170.
Ammoniak, Ausscheidung und Bildg. im menschlichen Körper (Rumpf) 794. — Best. neben Nikotin im Tabak (Vedrödi) 692. — Bildg. im Erdboden durch Mikroorganismen (Marchal) 839. — Darst. (Mackey und Hutcheson) 805*; (Wyatt) 1016. — Verh. gegen Eisenchlorid und Eisenchlorür (Miller) 960. — volumetr. Best. (de Koninck) 186.
— benzinseife (Fuchs u. Schiff) 263.
— flüssigkeit, Nachw. u. Best. von Empyreuma 804.
— soda, Fabrikation (Greenwood) 805*.
Ammonium-amidochromat, Krystallform (Fock) 588.
— cyanat, Umwandlung in Harnstoff (Walker u. Hambly) 441. 567; (Fenton) 442.
— manganophosphat (Lindeman und Motten) 62.
— natriumwolframate, saure (Hallopeau) 211.
— salze, Rkk. (Smith) 563.
Ammonsalze, Fabrikation (Wilcox) 805*. — Rkk. (Hodkinson u. Bellairs) 209.
Ammonsulfat, Best. d. Wassers (Hughes) 412.
Amygdonitrilglucosid (Fischer) 407.
Amylase (Effront) 163. 696. 1099.
Amyl-derivate, aktive (Welt) 635. — Drehungsvermögen (Guye u. do Amaral) 75. 276.
— nitrolsäurebenzoylester (Werner und Buss) 96.
— isocampholsäureäther (Guerbet) 535.
Analcim vom Mte. Somma (Franco) 801.
Analgen (Fritz) 1086. — physiol. Wrkg. (Maafs) 1168.

Analyse, elektrochem. (Smith) [202]. — durch Elektrolyse in milchsaurer, bezw. glykolsaurer Lsg. (Jordis) 411. — indirekte, von Gemischen (Landis) 59. — mikrochem., Anleitung (Behrens) [389]. — quantitative, durch Elektrolyse (Classen) 504. — ohne Schwefelammonium (Tarugi) 802. — thermometrische (Smith) 182.
Analytische Praxis (Nissenson und Neumann) 255.
Anatas, Krystallstruktur (Baumhauer) 978.
Anatas v. Magnet Cove (Penfield) 614.
Andalusit (Katzer) 378; (Rompel) 379. — vom Pitzthale (Haefele) 782.
Andesit v. d. Insel Lipari (Bergeat) 459.
Andorit (Krenner) 659.
Anethol (Hell) 816. — Einw. des Broms (Hell und v. Günthert) 816.
— dibromid (Hell und Portmann) 775; (Wallach und Pond) 1153.
Ang-Khak (Geerligs) 469.
Anglesit v. Nikolaewsk'schen Blei- und Silbergrube (v. Jeremejeff) 1010.
Angosturaalkaloide (Beckurts) 826.
Anhydro-camphorons. (Hess) 1153.
— dibenzilacetessigsäure (Japp u. Lander) 533.
— dimethyltricarballylsäure (Tiemann und Semmler) 119.
Anilide einbasischer Säuren, Wärmewert (Stohmann u. Schmidt) 347. — Halogenadditionsprodd. (Wheeler) 927.
Anilido-aposafranon (Fischer u. Hepp) 714.
— benzylmalonsäurediäthylester (Goldstein) 216.
— chinone (Jacobson) 719.
— collidin (Knudsen) 492.
— dicarboxylglutakonsäure (Band) 23.
— furfuralmalonsäurediäthylester (Goldstein) 216.
— oxydiketotetrahydronaphtalin (Zincke u. Wiegand) 126.
— phenylindulin (Fischer und Hepp) 221.
— phenyloxybenzenylphenylendiamin (Fischer) 107.
— safranine (Fischer und Hepp) 714.
— toluchinon (Fertsch, Marsden u. Schkolnik) 766.
Anilin, Formylderivat (Hirst und Cohen) 531.
— äthylendicarbonsäureester (Band) 23.
— aposafranin (Kehrmann, Tikhvinsky u. Führer) 486.
— salz, Umwandlung in Anils. (Simon) 90.
— schwarz, Entwicklung (Flintoff) 264.
— sulfonsäure (Kreis) 485.
Anilphenylglyoxylsäure (Simon) 90.
Anilsäuren, substituierte, Natriumsalze, Krystallformen (Pope) 916.
Anisantialdoximnatrium (Goldschmidt und Röder) 820.
Anorthoklas (v. Chrustschoff) 941.
Anthracen, Auftreten bei der Destillation roher Carbols. (Köhler) 590.
— monosulfinsäure (Heffter) 777.
— monosulfosäure, Abkömmlinge (Heffter) 777.
Anthrachinon (Haller u. Minguin) 129. — Hydroxylierung (Farbenfabriken) 584*. — Konst. (Lagodzinski) 225. — Oxydation (Zürcher) 366.
— carbonsäure, Darst. (Farbwerke) 72*.
— chinoline, Einführung von Hydroxylgruppen (Farbenfabriken) 808*.
— derivate, Einführung v. Hydroxylgruppen (Farbenfabriken) 632*. 808*. 855*.
Anthranil, Derivv. (Friedländer u. Schreiber) 294.
Anthrapyridin (Philips) 535.
Anthrathiol (Heffter) 777.
Antidimethylpimelins., Krystallform (Pope) 917.
Antidioxydihydrocampholensäure (Tiemann) 787.
Antidiphtherie (Pawlowsky u. Gladin) 937.
Antifebrin, Unterscheidung (Strobel) 1088.
Antigorit (Klein) 455.
Antimon, Best. als antimonsaures Antimonoxyd (Brunck) 321. — Trennung v. Blei (Jannasch und Rose) 547. — Trennung von Blei und Kupfer (Jannasch u. Rose) 547. — Trennung v. Kupfer (Jannasch und Rose) 547.
— mineral v. d. Sjögrube (Igelström) 614.
— nickel v. St. Andreasberg (Busz) 1009.
— vergiftung (Doremus) 793.
Antimonit (v. Foullon) 981. — Sekundäre Mineralbildungen (Eakle) 975.
Antinervin (Strobel) 1088.
Antinosin (Zuntz u. Frank) 452; (Lieven) 541.
Antipyrin (Fritz) 1086. — Derivv. (Schuftan) 34. — Krystallform (Winkler) 913. — Metalldoppelsalze (Van Italie) 1052. — Unterscheidung (Strobel) 1088. — Verbb. mit den Diphenolen (Patein und Dufau) 963. — volumetrische Bestim. (Schuyten) 922.
— pikrat, Krystallform (Winkler) 915.
— synthese (v. Rothenburg) 216.
Antitoxine, Gerinnung u. Wrkg. (Freund und Grosz) 793; (Freund, Grosz und Jelinek) 794.
Apatit (Hobbs) 611.
Apfelwein, Gefrieren (Omeis) 468.
Apo-chinin, Drehungsvermögen (Lippmann) 779.
— morphin, Nachw. (Looff) 949.
— phyllit (Busz) 455. — Einw. des W. (Spezia) 938.
— safraninchlorid (Kehrmann, Tikhvinsky und Führer) 486.
— safranon (Fischer und Hepp) 714.
Apotheker, d. angehende (Berendes) [389].
Apparat, Beckmann'scher (Vandenberghe) 78.

Aquavite, Best. d. Verunreinigungen (Monari und Carlinfanti) 421.
Arabinose, Ammoniakderivv. (de Bruyn u. van Lent) 1118. — Einw. rauchender Salpetersäure (Bader) 963.
— diaceton (Fischer) 41.
Arabinotrioxyglutarsäureanhydrid (Bader) 964.
Aragonit (Vater) 939.
Arfvedsonit von Grönland (Flink) 615.
Argentamin (Meyer) 166; (Benysek) 1052.
Argentum-Caseïn, baktericide Wirkung (Meyer) 166.
Argon (Schild) 9; (Hill; Quinan) 11; (Brauner) 150; (Rayleigh) 349; (Nasini) 857; (Peratoner und Oddo) 864. — Bestim. (Schloesing fils) 945. 1056. — Verbind. (Ramsay) 524. — Einw. v. Fluor (Moissan) 9. 1065. — rotes Spektrum (Eder u. Valente) 1027. — blaues Spektrum (Kayser) 710. — Fluoreszenz (Berthelot und Deslandres) 281. — Fluoreszenzspektrum (Dorn u. Erdmann) 710. — Natur (Hill) 1112. — neue Verb. (Berthelot) 209. — in den Quecksilbergasen von Wildbad (Kayser) 589. — Refraktion u. Zähigkeit (Rayleigh) 1112. — Spektra (Crookes) 563. — Spezifische Brechung (Gladstone) 1111. — Stellung im periodischen System (Andrews) 11. — Verb. mit Kohlenstoff, Spektrum (Crookes) 710; mit Magnesium (Troost und Ouvrard) 711. — Vork. in Mineralwässern (Bouchard) 710; im Steinsalz (Bedson und Shaw) 477.
Argonin, baktericide Wrkg. (Meyer) 166.
Argyrodit (Penfield) 614.
Arsen, Best. in Eisenerzen, Stahl u. Gufseisen (Stead) 252. — Best. geringer Mengen (Carnot) 414. — Nachw. bei Ggw. organ. Stoffe (Ischewsky u. Nikitin) 947; in Legierungen (de Koningh) 1132. — Trennung von anderen Elementen (Friedheim und Michaelis 253; von Blei (Jannasch und Schmidt) 414; von Eisen (Jannasch u. Schmidt) 415; von Kupfer (Jannasch und Schmidt) 414. — Verbb. mit Selen (Clever u. Muthmann) 958.
— diselentrisulfid (Szarvasy) 1148.
— pentaselenid (Szarvasy) 1148.
— probe d. Arzneibuches (Geifsler) 947.
— triselendisulfid (Szarvasy) 1149.
— vergiftung (Doremus) 793.
Arsenige Säure, Oxydation durch Organsäfte (Binz) 999.
Arsenite, Nachw. (Tarugi) 1057.
Arsenolith, pseudomorphe Umwandlung in Realgar (v. Jeremejeff) 1010.
Artocarpus integrifolia, Bestandteile (Perkin und Cope) 830.
Arzneimittel, Inkompatibilität (Moeck) 1171. — Verfälschung u. Surrogate (Schweitzer) 1170.
Arzneistoffe, geruchlose aus phenolartigen Körpern (v. Heyden Nachf.) 520*. — neue, forensischer Nachw. (Lenzinger) 1095.
Asbeferrit (Goldsmith) 1177.
Asbestluftbad (Cerhez) 953.
Asparagin, Einw. v. Nitrosylchlorid (Tilden und Marshall) 30.
— säure, Einw. v. Nitrosylchlorid (Tilden u. Marshall) 30.
Aspergillus Oryzae (Wehmer) 173.
Assimilation d. Pflanzen (Müller) 682.
Astrolight 826.
Asymmetrie, molekulare (Ladenburg) 747; (Groth) 1028.
Atmung d. Pflanzen (Müller) 682.
Atom, Farbe (Lea) 276.
— gewichtsbestimmungen, Einfl der Erdschwere (Drossbach) 586.
— refraktion (Edwards) 337. — d. Sauerstoffes (Anderlini) 882.
— volum als Schwingungsbezirk (Wendt) 339.
Atome, Farbenbeziehungen (Lea) 6.
Atranorinsäure (Zopf) 681.
Atranorsäure (Zopf) 679.
Attraktionsgeschwindigkeit, chem., Best. (Teclu) 883.
Aurantiol (Tiemann u. Semmler) 782.
Ausbrüche (Maier) [669].
Ausscheidung des Kalkes (Rey) 837.
Austern, Phosphorgehalt (Chatin u. Müntz) 51.
Auswaschen v. Niederschlägen mit heifsem W. (Jewett) 330.
Avalit (Losanitsch) 1173.
Axenbilder, Messung mit dem Mikroskop (Becke) 378.
Azide organ. Säuren (Curtius) 819. 865. 866. — substituierter Benzoëss. (Struve und Radenhausen) 865.
Azimido-verbindungen (Mixter) 296.
— xylol (Mixter) 296.
Azine (Ehrmann) 519.
Azinfarbstoffe, Darst. (Farbenfabriken) 855*. — aus phenylierten α_1-β_2-Naphtylendiaminen, Darst. (Farbenfabriken) 269*. — rote basische, Darst. (Farbwerke) 269*. — rote bis violette, Darst. (Farbenfabriken) 808*.
Azo-amidoverbindungen, Einw. v. Thionylchlorid (Michaelis u. Erdmann) 791.
— farben, Erzeugung in d. Faser (Karasek) 912.
— farbstoff, roter, aus Amidotolylbenzthiazol, Darst. (Aktienges. f. Anilinfabr.) 1143*.
— farbstoffe, Darst. mittels p-Amidobenzylamin (Farbenfabriken) 1063*. — neue blaue bis grünblaue, Darst. (Farbenfabriken) 1063*. — neue braune, aus Toluylendisulfos., Darst. (Öhler) 1184*. — rote, Identifizierung (Stebbins jr.) 196. — (Bamberger und Meimberg) 764. — beizenfärbende, aus Pyrogallol, Darst.

(Geigy & Co.) 632*. — Darst. aus Amidobenzolazoamidonaphtalin (Aktienges. für Anilinfabr.) 206*. — Darst. mittels β-Resorcyls. (Kinzelberger & Co.) 670*. — aus α_1-α_4-Dioxynaphtalin-β_1-β_3-disulfos., Darst. (Farbwerke) 270*. — Erzeugung u. Umwandlung auf d. Faser (Philip) 265. — fuchsinrote, aus d. Dioxynaphtalin-mono-, -disulfos., Darst. (Farbenfabriken) 584*. — Gesetzmäßigkeiten bei der Bildung (Vaubel) 863. — Wolle schwarz oder rotbraun färbende, Darst. (Farbwerke) 1064*.
Azo-körper, gemischte (Jagerspacher und Bamberger) 100. — Isomerieerscheinungen (Hantzsch) 98. — nitrierte, aus aromatischen Nitraminen (Farbenfabriken) 1103*.
— phenetol, Reduktion (Meyer) 770.
— phenoläther, Verh. bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzs. (Jacobson) 715. 765.
— toluol, Reduktionsprodd. (Jacobson und Fabian) 1156.
— verbindungen (Mixter) 296. — neue (Mills) 819. — Reduktionsprodd. (Jacobson) 1155.
Azotometer, neues (Cavallero) 907.
Azulen (Hohenadel) 501.
Azurilsäure (Fischer und Ach) 1045.

Bacillus coli communis, Nachweis im W. (v. Freudenreich) 874. — Ilidzensis (Karlinsky) 873. — Mallei, Zus. (de Schweinitz und Dorset) 609. — mesentericus vulgatus, Verh. bei höheren Temperaturen (Wróblewski) 173. — Tuberculosis, Zus. (de Schweinitz u. Dorset) 609.
Bacterium Ludwigi (Karlinsky) 873.
Bakterien, anaërobe, Existenz bei Ggw. v. Sauerstoff (Kedrowski) 935. — Filtration (Pawlowsky u. Gladin) 937. — fluoreszierende (Thumm) 876. — Kulturmedien (Smith) 540. — Nitrat zerstörende (Burri und Stutzer) 571. — Nitritbildg. (Dieudonné) 539. — pathogene, im Münchener Kanalwasser (Pasquay) 167. — peptonisierende (Winkler) 1050; der Kuhmilch (Sterling) 608. — der Thermalquellen (Karlinsky) 873. — thermophile (Rabinowitsch) 165. — der Wurzelknöllchen d. Leguminosen (Salfeld) 1130.
— farbstoff (Thorpe) 578.
— filter (Wilm) 168.
— substanzen, toxische u. immunisierende, chem. Wrkg. d. Elektrolyse (Krüger) 166.
Bakteriologische Studien über Margarine (Jolles und Winkler) 174. — Unterss. fauler Kalkeier (Schrank) 314.
Balancezentrifuge (Klein) 739.
Baldrianwurzel, äther. Öl (Oliviéro) 897.
Baptitoxin (Plugge) 367.
Barium-nitrat, Mischkrystalle mit -chlorat und -bromat (Traube) 588.
— oxybromid (Tassilly) 210.
— oxyjodid (Tassilly) 210.
— sulfat, Nachw. u. Best. (de Koningh) 844.
Baryt von der Lucygrube (Hobbs) 611.
Barytocalcit (Mügge) 244.
Basen, organische, Abscheidung (Chem. Fabrik Grünau) 1142*. — stickstoffhaltige organ., einiger landwirtschaftlich benutzter Prodd. (Schulze) 687.
Baumwolle, Unters. für d. Anw. zur Fabrikation d. Schiefsbaumwolle (Munroe) 1182.
Baumwollfarbstoffe, substantive, Darst. mittels Nitrophenylendiamin (Bad. Anilin- u. Sodaf.) 207*. — substantive, Darst. mittels Nitrotoluylendiamin (Bad. Anilin- u. Sodafabr.) 1144*. — substantive, Darst. aus acetylierten aromatischen Diaminen (Société anonyme etc.) 1104*.
Baumwollsamenöl in den amerikanischen Schweineschmalzsorten (Dupont) 544. — Best. von Acetylzahlen (Späth) 623. — Nachw. im Schweinefett (Kenrick) 466. — schwefelhaltige Substanz (Dupont) 385.
Baumwollstoffe, alizaringefärbte, Analysen (Liebermann u. Michaelis) 740.
Bayöl (Schimmel & Co.) 307.
Beerenobst, Zus. (Einecke) 376.
Beizen für basische Anilinfarben (Donald) 264.
Beizenfarbstoffe, Darst. (Dahl & Co.) 808*. — Darst. durch Reduktion v. Dinitroanthrachryson (Farbwerke) 704*. — grüne, Darst. (Dahl & Co.) 1063*.
Benzaldehyd, Darst. (Schultze) 1022*. — Kondensationsprod. mit Glykokoll (Erlenmeyer jr.) 762. — Oxime (Luxmoore) 530.
— lithiumdisulfit (Fagard) 676.
— methylharnstoff (Gabriel u. Posner) 90,
Benz-aldoxim, Benzyläther (Werner u. Buss) 107.
— amidoglykolsäureester (Rügheimer) 645.
— antialdoxim (Luxmoore) 530; -natrium (Goldschmidt u. Röder) 820.
— azid (Curtius) 819.
— azide, substituierte (Struve und Radenhausen) 865.
— hydrazid (Curtius) 869.
— imidomethyläther (Wheeler) 295.
— synaldoxim (Luxmoore) 530.
Benzal-acetalamine, substituierte (Fritsch) 132.
— amidobenzoylhydrazin (Struve u. Radenhausen) 866.
— azin (Duden u. Scharff) 1040; (Curtius u. Quedenfeldt) 1080.
— benzoinazin (Curtius u. Blumer) 534.
— bisdimethylpyrazolon (v. Rothenburg) 290.
— dibenzyltetrazylhydrazin (Thiele und Ingle) 604.
— malonamid (Heuck) 762.

Benzal-malonitril (Heuck) 762.
— malonsäureester, Addition v. aromatischen Basen (Goldstein) 216.
— monobenzyltetrazylhydrazin (Thiele und Ingle) 604.
— oxybenzoylhydrazin (Struve u. Radenhausen) 866.
— phenylhydrazinoessigester (Harries) 102.
— phenylisopyrazolon (v. Rothenburg) 289.
Benzenyl-amidophenol (Wheeler) 295.
— amidophenole (Lellmann u. Ebel) 38.
— amidoximisobuttersäure (Werner und Bial) 297.
— anilamidphenylimidin (v. Pechmann) 1078.
azoximthiocarbinol (Krümmel) 773.
dimethylamidnaphtylimidin (v. Pechmann) 1078.
— dimethylamidphenylimidin (v. Pechmann) 1078.
— hydrazoximamidobenzyliden (Krümmel) 772.
— naphtylamidmethylimidin (v. Pechmann) 1077.
— naphtylmethylamidmethylimidin (von Pechmann) 1077.
— phenylamidin (v. Pechmann) 1078.
— phenylamidmethylamidin (v. Pechmann) 1078.
— phenylamidanilimidin (v. Pechmann) 1078.
— phenylmethylamidmethylimidin (v. Pechmann) 1078.
— phenylendiamin (Wheeler) 295.
— toluylendiamin (Wheeler) 295.
Benzidin, Formylderiv. (Hirst u. Cohen) 531.
Benzil, Kondensation mit Acetessigester (Japp u. Lander) 532.
— osazon, neue Modifikation (Ingle und Mann) 228. 398.
Benzo-acetodinitril (v. Meyer) 527.
— chinon (Jacobson) 720. — Einw. von Kali u. Kaliumäthylat (Astre) 964. — peroxydierte Kaliumderivv. (Astre) 964.
— methylresorcin (v. Kostanecki u. Tambor) 726.
— nitril (Perrier) 296. — Synthese (Desgrez) 398.
— phenacetodinitril (v. Meyer) 528.
— phenon (Haller u. Minguin) 129.
— phenondicarbonsäure (Limpricht) 41.
— propiodinitril (v. Meyer) 528.
Benzoësäure, Darst. (Schultze) 1022*. —
— disubstituierte (Sudborough) 42. 398.
— sulfinid (Pope) 927. — Darst. (Basler chem. Fabrik) 71*; (Kreis) 485.
Benzoin, Einw. v. Hydrazinhydrat (Curtius u. Blumer) 533.
— hydrazin (Curtius u. Blumer) 533.
— ketazin (Curtius u. Blumer) 534.
Benzol, Substitutionsderivv., Wasserlöslichkeit (Vaubel) 362.
Benzol-azoacettoluid (Mills) 819.
— azokresetol (Fertsch, Marsden u. Schkolnik) 766.
— azokresetole, Reduktion (Fertsch, Marsden u. Schkolnik) 765.
— azonaphtohydrochinon (Zincke u. Wiegand) 127.
— azophenetol (Jacobson) 715.
— azotoluolsulfonsäure (Mills) 819.
— diazocarbonsäuren, Derivv. (Hantzsch u. Schultze) 864.
— hydrazine, Synthesen mittels Hydrazinhydrat (Curtius) 868.
— indulin (Kehrmann, Tikhvinsky und Fühner) 486.
— kohlenwasserstoffe, Synthese (Pöhl) 1073.
— pseudoazimidonaphtalin (Michaelis und Erdmann) 791.
— sulfamide (Hinsberg u. Strupler) 642.
— sulfamidobutylmethylketon (Künne) 815.
— sulfonnaphtylamin (Hinsberg u. Strupler) 643.
— sulfotoluidin (Rabaut) 91.
— thiosulfonsäurethioanhydrid, Krystallform (Brugnatelli) 754.
Benzolindon (Fischer u. Hepp) 218; (Fischer u. Hepp) 714.
— hydrat (Kehrmann, Tikhvinsky und Fühner) 487.
Benzoyl-äthyltoluylendiamin (Fischer) 106.
— alkeïn (Bamberger u. Deicke) 824.
— amidotetrazol (Thiele u. Ingle) 603.
— allophansäureester (v. Pechmann und Vanino) 1048.
— aposafranin (Fischer u. Hepp) 714.
— azimidotoluol (Mixter) 296.
— azimidoxylol (Mixter) 296.
— azotoluid (Mixter) 296.
— azoxylid (Mixter) 296.
— benzolsulfonchlorid (Remsen und Saunders) 45.
— benzylidentoluidin (Kulisch) 367.
— chironol (Baur) 240.
— chlorid, Bildungswärme (Rivals) 9.
— chloride, substituierte (Sudborough) 42. 398.
— cyanid (Nef) 597. 637.
— hydrazinacetessigester (Curtius) 869.
— imidoameisensäther (Nef) 598.
— nicotin (Pinner) 1162.
— phenylcyanamid (Fromm) 111.
— urethan (v. Pechmann u. Vanino) 1048.
Benzyl-amidotetrazol (Thiele und Ingle) 604.
— amin, Derivv. (Friedländer und Moszyc) 92.
— campher, Oxydationsprodd. (Haller) 364.
— chinolin (Rügheimer u. Kronthal) 141.
— chlorid als Entschwefelungsmittel (Fromm) 110.
— cysteïne (Suter) 142.
— oxytetrazolbenzyläther (Thiele u. Ingle) 604.

Benzoyl-phenacylcyanessigsäuremethylester (Klobb) 918.
— phenetidin, Darst. (Riedel) 672*.
— phenylketazin (Curtius u. Blumer) 534.
— phenylmethylenhydrazin (Curtius und Blumer) 534.
— succinimid (Blacher) 1079.
— tetrazylhydrazin (Thiele u. Ingle) 604.
— tolylharnstoff (Dixon) 213.
Benzylenimid (Thiele u. Weil) 531.
Benzylenthioharnstoff (Gabriel u. Posner) 88.
Benzyliden-acetophenon, Derivate (Goldschmidt) 41.
— amidoacetophenon (Engler u. Dorant) 967.
— benzoacetondinitril (v. Meyer) 528.
— campher, Oxydationsprodd. (Haller) 364.
— ketomethylisoxazolon (Schiff) 1118.
— nitroacetophenon (Engler u. Dorant) 967.
Berberin (Pommerehne) 138. — Best. (Linde) 188.
Berechnungen, chemische, physikalische u. technische (Hanssen) 341. 635.
Bergamottöl (Campolo) 726.
Bergkrystalle, gewundene (Tschermak) 941.
Bergwachs, neue Varietät (Aljexjejeff) 1015.
Berliner Blau (Messner) 350.
Bernstein (Meyer) 984.
Bernsteinsäure (Kraft und Dyes) 1031. — optisch aktive Derivv. (Walden) 337.
— anhydrid, Einw. des Hydroxylamins (Errera) 862.
— gruppe (Auwers) 18. 19.
Bernsteinsäuren, alkylierte, Anilss. und Anile (Auwers, Oswald u. Thorpe) 97.
Beryll vom Montblanc (Duparc u. Mrazec) 940.
Berylbeize (Prud'homme) 264.
Berylle (v. Jeremejeff) 1010.
Beryllerde, reine, Darst. (Lebeau) 1158.
Beryllium, Abscheidung (Borchers) 13. — Trennung v. Eisen (Atkinson u. Smith) 844.
Berylliumcarbid (Lebeau) 959; (Henry) 1067.
Beryllsalze, Reinigung (Hart) 590.
Betula lenta L., neues Glykosid (Schneegans u. Gerock) 134.
Biazolinderivv. (Busch) 1125.
Bienenwachs, Unters. auf Kunstwachs (Kissling) 844.
Bier, Best. des Glycerins (Partheil) 848; eines Zusatzes v. Neutralisationsmitteln (Späth) 1090. — Nachw. v. Fluor (Brand) 906. — Vergärungsgrad bei der Haupt- u. Nachgärung (Prior) 579. — Vork. v. Pentosanen u. Pentosen (Mohr) 549. —
Bierhefe (Brabant) 581. — Enzyme (Fischer) 314.
Bierhefen Frohberg u. Saaz (Prior) 580.
Bierwürze, amorphe, stickstoffhaltige organ. Verbb. (Schjerning) 325. — Säurebildg. bei d. Vergärung (Prior) 580. — stickstoffhaltige Körper (Hantke) 1022.
Bihydrocarvon, Oxydationsprodukte (Wallach) 1158.
Biologische Studien (Kruis und Raýmann) 311.
Biosen, Einw. d. Magen- u. Darmschleimhaut (Pautz u. Vogel) 283.
Bis-antipyrin (Winkler) 915.
— benzoylphenylazimethylen (Curtius und Blumer) 534.
— benzylphenylazimethylen (Curtius und Blumer) 534.
— bromphenylazonaphtol (Bamberger und Meimberg) 764.
— methylbenzoylcarbinol (Fischer) 40.
— nitrodiazobenzolpentamethylentetramin (Duden u. Scharff) 1041.
— nitrosocaron (Baeyer) 403.
— nitrosotetrahydrocarvon (Baeyer) 402.
— phenyldimethylpyrazolon, Krystallform (Winkler) 915.
— phenylpyrazolinchlorhydrat (v. Rothenburg) 361.
— tolylazonaphtol (Bamberger und Meimberg) 764.
— tolyldiketohydrinden (Braun) 298.
Bittersalz, Gewinnung (Latsche) 1051.
Blausäure, Best. in d. offizinellen Wässern (Glücksmann) 185. — identisch mit Isocyanwasserstoff (Nef) 639. — Verh. gg. Aldehyde u. Ketone (Nef) 640.
Blei, Analyse (de Koningh) 547. — Best. (Nissenson u. Neumann) 255; (Kreichgauer) 416. — Jodverbb. (Wells) 436. — quantitative Trennung vom Wismut (Steen) 906. — spez. Wärme (Bartoli u. (Strazziati) 274. — Trennung v. Antimon (Jannasch u. Rose) 547; v. Arsen (Jannasch u. Schmitt) 414; von Quecksilber (Jannasch und v. Cloedt) 64; von Zinn (Jannasch u. Rose) 547.
— acetat, Prüfung (Schneider) 1052.
— gewinnungsverfahren, elektrolytisches (Lorenz) 1017.
— glanz, Analyse (Eckenroth) 576. — quantitative Analyse (Jannasch u. Kammerer) 256.
— merkaptide (Bourgeois) 828.
— oxyd, Darst. (Kafsner) 1061*.
— salze, neutrale, Rk. mit d. Hydraten d. Erdalkalien (Kromer) 752.
— sammler (Schoop) [670].
— sulfat-Anstrichfarbe (Hyatt) 272*.
— sulfid, Eigenschaften u. Rkk. (Lodin) 15.
— sulfojodid (Lenher) 284.
— weifs, Darst. (Matthews) 268*; (Smith) 272*; (Van den Hoff) 701*. — Fabrikation (Wilcox) 805*. — gefärbtes, Darst. (Tibbits) 271*.
— weifskammer (Walton) 271*.
Bleichverfahren in d. Fettindustrie 385.
Blut, Alkaleszenzabnahme im Fieber (v. Limbeck u. Steindler) 408. — Analyse (Meillère) 1132. — Best. des Harnstoffs

(Kaufmann) 1090. — Einw. auf Stärkekleister (Hamburger) 164. — v. Scharlachkranken, Mikroorganismen (Crajkowski) 903. — totes, Zers. durch destilliertes W. (Eschbaum) 142. — Unters. auf Kohlenoxyd (Schulz) 1060.
Blut-bildung aus anorgan. Eisen (Kunkel u. Anselm) 837.
— eiweifsstoffe d. Hundes (Ducceschi) 570.
— farbstoff, Kohlenoxydverb. (Hüfner) 308. — Verb. mit d. Schwermetallen (Jutt) 683.
— flecken, Nachw. (Gantter) 258. 323.
— gase Normaler und Morphinisierter (Filehne u. Kionka) 933.
— zucker (Tangl u. Harley) 837.
Bocconin (Battandier) 162.
Boden, Best. von Calcium- u. Magnesiumcarbonat (Manzelius u. Vesterberg) 1131. — Bildg. v. NH_3 durch Mikroorganismen (Marchal) 839. — erschöpfter, Wrkg. d. Schwefelkohlenstoffs (Oberlin) 839. — Lüftung (Mangin) 373. — Verh. gegen die wasserlösliche Phosphors. (Gerlach) 839. — Verteilung d. Düngemittel (de Marneffe) 840.
Böden v. Südindien (Massey) 373.
Bogenlicht, Krater (Wilson) 634.
Bor, amorphes (Moissan) 857. — Best. (Moissan) 1057.
Borax, Darst. (Chem. Fabrik Bettenhausen) 671*. — Darst. (Dresel u. Lennhoff) 1142*.
Borneol, Krystallform (Hobbs) 299.
Borosal (Schneider) 1054.
Borsäure, Best. (Jay u. Dupasquier) 505; (Barthe) 1056; durch Titrieren (Jörgensen) 803. — Darst. (Chem. Fabrik Bettenhausen etc.) 671*. — Nachw. (Villiers u. Fayolle) 842.
Borstahl (Moissan u. Chorpy) 1068.
Bouillontafeln, Unters. (Barillé) 731.
Branntwein, Best. der Verunreinigungen (Monari u. Carlinfanti) 421.
Brauneisen, Pseudomorphose nach Markasit (v. Jeremejeff) 1010.
Braunit (Flink) 941.
Brechung, spez. (Gladstone) 1111. — siehe: Refraktion.
Breithauptit v. St. Andreasberg (Busz) 1009.
Brenner für Natriumlicht (Pfibram) 329.
Brenzkatechin, Darst. (Merck) 70*; (Tobias) 327*.
— derivate, Darst. (Chemische Fabrik auf Aktien) 272*.
— diantipyrin (Patein u. Dufau) 963.
— disulfosäure, Darst. (Tobias) 327*.
Brom, Krystallisation (Arctowski) 885. — Nachw. in organ. Verbb. (Raikow) 184.
— äthyl, Pharmakologie (Dreser) 999.
— alizarin, Darst. eines Oxydationsprod. (Farbenfabriken) 855*.
— anilin, Sulfonss. (Kreis) 485.
— camphersäure, Derivv. (Kipping) 114.
Brom-gelatineplatten, sensibilisierende Einw. v. Farbstoffen (Bothamley) 1139.
— oxymethylallylen (Lespieau) 212.
— phenylazonaphtol (Bamberger u. Meimberg) 764.
— phenylhydrazoncyanessigester (Marquardt) 600.
— phenylnaphtylketon (Knoll u. Cohn) 777.
— piperonylsäure (Angeli u. Rimini) 965.
— piperonylsäurenitril (Angeli u. Rimini) 965.
— propionsäure, optisch-aktive Äther (Walker) 812.
— shikimilakton, Krystallform (Traube) 709.
— stilbene (Wislicenus u. Seeler) 1156.
— wasserstoff, Einwrkg. auf Salze der V. Gruppe (Smith u. Hibbs) 859.
— wasserstoffsäure (Van der Wal) 1051.
— xanthin, Verh. gg. Alkali (Fischer) 1070.
— zimmtsäuren, isomere (Erlenmeyer) 646.
Bromalin (Fritz) 1086.
Brookit vom Maderaner Thal (Palache) 976.
Brot (Welte) 543; (Jungmann) 727. — Nachw. von Mutterkorn (Gruber) 906.
Brucin, Nachw. (Looff) 949.
Brunnen in den granitischen Gesteinen Schwedens (Nordenskjöld) 381.
— wasser, Prefsburger (v. Asbóth) 1001.
Bürette (Oettel) 461.
Burseraceen Opoponax (Baur) 239. 501.
Butanonsäurephenetylhydrazon (von Pechmann u. Wedekind) 602.
Butincarbonsäure (Zincke) 526.
Butter (Rolffs) 422. — Analyse (Samelson) 740; (Richmond) 847. — australische (Marucci) 422. — Nachw. v. Margarine (Schwarz) 909; von Verfälschungen (Polenske) 618. — Prüfung von R. Brullé (Sell) 515. — Unters. (Mörner) 319; (Levin) 1092. — viskosimetrische Prüfung auf fremde Fette (Wender) 847.
— fett (Polenske) 618. — verdorbenes, Beurteilung (v. Raumer; Sendtner) 1093.
— refraktometer, Gebrauch (Zeiss) 461.
— säure (Wanklyn u. Cooper) 17.
— säureester (v. Miller u. Hofer) 1032.
— säuren, trihalogenierte (Valentin) 1113.
— untersuchung, Erfahrungen (Sendtner) 1093. — viskosimetrische, nach Killing (Mansfeld) 182. — Methode, Rolff'sche (v. Görne) 694.
Butyl-nitramin (Van Erp) 29.
— succinimid (Miolati u. Longo) 86.

Cäsium, Doppelhaloide (Pratt) 7.
— chlorid, Doppelsalze mit Chromtrichlorid u. mit Uranylchlorid (Wells und Boltwood) 751.
Caffeïn, Ausscheidung im Harn (Rost) 654. — Verh. im Organismus (Albanese) 234.
— carbonsäure (Gomberg) 906.

Caffeïncarboxylamid (Gomberg) 305.
Calamin vom New-River (Dunnington) 658.
Calaverit vom Cripple Creek (Hillebrand) 611.
Calcit vom Lake Superior (Palache) 975. — auf Siderit (v. Foullon) 981.
Calcium, Trennung von Barium u. Strontium (Dupasquier) 255.
— carbid (Steinmetz) 387.
— carbonat, Best. im Boden (Mauzelius u. Vesterberg) 1131.
— cyanat (Faure) 974.
— metaplumbat (Kassner; Grützner und Höhnel) 993.
— nitrat (Waddell) 1029.
— orthoplumbat (Kassner) 993.
— phosphat, Wanderung in den Pflanzen (Vaudin) 681.
— tetraplumblat (Kassner) 993.
Camphansäure (Aschan) 972. — Konst. (Mahla u. Tiemann) 786.
Campher (Béhal) 224. — Bromphenylhydrazon und Semicarbazon (Tiemann) 788. — Verwandlung in eine isomere ungesättigte Verb. (Angeli) 113.
— gruppe, Struktur- und stereochemische Studien (Aschan) 967.
— oxim, Umwandlung in Campholennitril (Tiemann) 786.
— reihe, Bromderivv. (Angeli und Rimini) 894.
— säure (Noyes) 299. — Abbau (Mahla u. Tiemann) 785. — Konst. (Mahla u. Tiemann) 786; (Sudborough) 1082. — Oxydationsprodd (Balbiano) 365.
— säureanhydrid, Einw. auf Bzl. (Burcker) 893.
— säuren, isomere (Aschan) 968.
Camphol-säure, Phenylisocyanat (Haller) 216.
— carbonsäure (Haller) 217. — Phenylisocyanat (Haller) 216.
Campholen-gruppe (Tiemann) 786.
— laktone (Berthelot u. Rivals) 279.
— nitril (Tiemann) 786.
— olide (Berthelot u. Rivals) 279.
— säure (Tiemann) 786. — Derivv. (Béhal) 113. — Einw. v. Stickstoffdioxyd (Béhal und Blaise) 490. — inaktive, Oxydation (Béhal) 447. 929. — Lösungs- und Neutralisationswärme (Berthelot) 279.
— säureamid (Tiemann) 786.
Camphoronsäure (Hess) 1159. — Konst. (Mahla u. Tiemann) 786.
Cantharidinderivate, Krystallform (Negri) 916.
Capitanmeteorit (Howell) 801.
Carbanilid (Curtius) 819.
Carbide der Metalle der seltenen Erden (Pettersson) 960.
Carbo-dihydrodimethylpyridinsäureester (Schiff u. Prosio) 894.
Carbo-diphenylimide, stereoisomere, Nichtexistenz (v. Miller u. Plöchl) 96.
Carbolsäure, Aufbewahrung (v. Hankó) 242. — rohe, Dest. (Köhler) 590.
Carbonate der alkalischen Erden, Einw. wasserlösl. Salze (Kippenberger) 1051.
Carbon-hydrozimmtsäure (Bamberger und Lodter) 823.
— säuren der Fettreihe, Synthese auf elektrochemischem Wege (v. Miller und Hofer) 1032.
Carborundumkrystalle (Becke) 959.
Carboxäthylamidotoluylamid (v. Niementowski) 31.
Carboxygalaktonsäure (Fischer) 1038.
Carboxylphenylhydrazoncyanessigester (Marquardt) 601.
Carburationsfrage (Bunte) 471.
Carnallit von Aussee (v. John) 983.
Carniferrin (Tirmann) 408.
Caron, Konst. (Baeyer) 401.
Carvakrol (Mead u. Kremers) 928.
Carvakrolreihe, Verbb. (Wallach u. Neumann) 447.
Carvenon (Wallach) 721.
Carvon, Abbau (Tiemann u. Semmler) 784.
— reihe, gebromte Derivv. (Wallach) 117.
Carvotanaceton (Wallach) 722.
Caseïn, Best. in der Kuhmilch (de Jager) 578. — Kuhmilch (Söldner) 226. — salzartige Verbb. (Röhmann) 684. — Verh. in ammoniakal. Magnesiumchloridlösung (v. Moraczewski) 828.
Cedernholzöl (Pearmain u. Moor) 569.
Cellulose (Schulze) 595. — Best. (Lange) 908. — Gärung (Omeliansky) 1166.
— acetat, Fabrikation (Cross und Bevan) 268*.
Cemente, Erhärten (Oddo u. Manzella) 911. — italienische und ausländische (Oddo u. Manzella) 579.
Ceriterden (Schützenberger) 14. — Geschichte (Schützenberger) 152.
Cerium (Brauner) 283.
Cerussit vom Cabo de Gata (Osann) 614. — mit einem Galenitüberzug (Hobbs) 611.
Chalkosin v. Montecatini (Boeris) 614.
Charbon Velours (Glock & Cie.) 197.
Chelerythrin (Battandier) 162; (Orlow) 305.
Chelidoniumalkaloide (Orlow) 226. 305.
Chelilysin (Orlow) 305.
Chemie, gerichtliche, Beiträge (Dragendorff) 1134. — Jahrbuch (Meyer) [854]. — mathematische, Grundzüge (Helm) [854]. — theoretische, Fundamentalanschauungen (Glücksmann) [201].
Cherokeemeteorit (Howell) 801.
Chinaalkaloide (Hesse) 138.
Chinacetophenon (Perkin) 926.
Chinazolinverbindungen (v. Niementowski) 300.
Chinhydrone (Jackson u. Grindley) 924.

Chinin als Entwickler (Ackermann) 1140.
— hydriertes, physiolog. Wrkgg. (Kreidl) 679. — Hydrierung (Lippmann und Fleifsner) 678. — Nachw. (Looff) 949. — Prüfung (Kubli) 1058.
Chinolin, Alkylrhodanate, Darst. (Edinger) 204*.
— aminsäure (Philips) 1161.
— derivate, im Pyridinkern substituierte (Einhorn u. Sherman) 648.
— reihe, Amidophenole, Darst. (Farbenfabriken) 205*.
— säureimid (Philips) 1161.
Chinolyl-akrylsäure (Einhorn u. Sherman) 648.
— essigsäure (Einhorn u. Sherman) 648.
— glycerinsäure (Einhorn u. Sherman) 648.
— propionsäure (Einhorn u. Sherman) 648.
— propylalkohol (Einhorn u. Sherman) 648.
Chinon, Kaliumderivv. (Astre) 567. — neues (Bayrac) 892. 1152. 1153.
— monophenylbenzoylhydrazon (Mac Pherson) 1079.
Chinoxalinaminocarbonsäure (Philips) 535.
Chironol (Baur) 240.
— säure (Baur) 240.
Chlor. Bestimm. mittels Natriumsuperoxyd (Edinger) 505. — Darst. aus Chloralkalien (Basset und v. Baranoff) 1024*. — Isolierung aus Gasgemischen (Loesner) 744*. — Nachw. in organischen Verbb. (Raikow) 184. — Umwandlung in Salzs. (Lorenz) 910.
— acetanilid, Einw. von Phenylhydrazin (Rupe u. Heberlein) 489.
— anil, Einwrkg. von Natriumalkoholaten (Jackson u. Grindley) 923.
— benzoldiazocarbamid (Hantzsch und Schultze) 864.
— benzolhydrazocarbamid (Hantzsch und Schultze) 865.
— benzolhydrazothicarbamid (Hantzsch u. Schultze) 865.
— caffeïn (Gomberg) 305. — Verh. gegen Alkali (Fischer) 1070.
— calciumlösungen, Elektrolyse (Schoop) 581. 697.
— crotonsäure, Derivv. (Szenic und Taggesell) 1114.
— cyan, Darst. (Hantzsch u. Mai) 1044.
— diazobenzoltolylguanidin (Hantzsch und Schultze) 865.
— dioxydimethylpurin (Fischer) 1069.
— dipropylpropional (Brochet) 1113.
— jodadditionsmethode, Hübl'sche, Verbesserung (Waller) 1092.
— kalk. Anw. zur Gewinnung von keimfreiem Trinkw. (Lode) 1002. — Best. d. chlorsauren Kalkes (Fresenius) 691.
— lithiumlösungen, physikalische Eigenschaften (Andrews u. Ende) 146.
— maleïnsäure (Thomas-Mamert) 675.
— phenol als Heilmittel (Spengler) 1169.
Chlor-propionaldehyd (Brochet) 1113.
— propionsäure, optisch-aktive, Äther (Walker) 812.
— vinylphenyljodiniumnitrat (Willgerodt) 757.
— wasser, photochemische Zers. (Klimenko) 957.
— wasserstoff, Einwrkg. auf Salze der V. Gruppe (Smith u. Hibbs) 752.
Chloral, Einw. auf die Oxyss. (Edeleanu u. Zaharia) 212.
Chlorate, Farbenrkk. (Denigès) 1133.
Chloritoid (Hobbs) 611.
Chloroarsenian von der Sjögrube (Igelström) 458.
Chloroform, Verhinderung d. Zers. durch Schwefel (Allain) 1052.
— frage (Skubich) 799.
— narkose (Langlois u. Maurange) 498.
Chlorophyll, Chemie (Marchlewski) [741]. — Chemie (Schunck) 1126.
Cholera, Verbreitung durch Käse (Rowland) 875.
— bacillen, Lebensdauer in Aquarien (Hoeber) 171. — Verh. in roher Milch (Basenau) 171. — Virulenz (v. Dungern) 173.
— immunität (Sobernheim) 903.
— intoxikation (Bosc) 409.
— kultur, Virulenz und Individuenzahl (Gotschlich u. Weigang) 903.
— vibrio (Rumpel, Pfeiffer) 172.
— vibrionen, Einwanderung ins Hühnerei (Wilm) 171. — Persistenz im W. (Wernicke) 873. — Verh. im Hühnerei (Dönitz) 172.
Cholesterine d. Kryptogamen (Gérard) 229.
Cholin (Bamberger u. Deicke) 824.
Chondrodit, Zus. (Penfield u. Howe) 614.
Chrom, Best. in Chromerzen u. Ferrochrom (Saniter) 735. — Einwrkg. von Silicium (Moissan) 1149. — photographische Eigenschaften (Nievenglowski) 197. — Trennung von Eisen (Giacomelli) 186.
— arseniat (Tarugi) 1057.
— cäsiumdoppelchloride (Wells und Boltwood) 751.
— carbid (de Benneville) 1068.
— erze, Aufschliefsen (Deutsche Solvay-Werke) 1061*.
— säure, Salze (Schulze) 887.
— säureanhydrid, Flüchtigkeit (Arctowski) 152.
— säureelement, Füllung mit roher Chromsäure (Hammerl) 881.
— silicium (Moissan) 1149.
Chromate, Nachw. (Tarugi) 1057. — der seltenen Erden (Palmer) 14.
Chromihydrate, molekulare Umwandlungen (Recoura) 210.
Chrysophan-dioxyhydroanthron (Hesse) 1089.
— hydroanthron (Hesse) 1089.

Chrysoptansäure (Hesse) 1089.
Cinchomeron-amid (Blumenfeld) 722.
— azid (Blumenfeld) 723.
— säure (Blumenfeld) 722. — Derivate (Blumenfeld) 722.
— säureäthylbetaïn (Blumenfeld) 722
— säurediäthylester (Blumenfeld) 722.
Cinchonicin, krystallisiertes (Roques) 134.
Cinchonin, Einw. von Natrium und Amylalkohol (von Konek) 493. — hydriertes (Hesse) 226. — Hydrierungsverss. (von Konek) 138. 778.
Cinnamylenacetophenon (Scholtz) 449.
Cinnamylidenmalonsäure (Liebermann) 224.
Citrakonsäure (Krafft u. Dyes) 1031.
Citral (Naschold) 721; (Tiemann u. Semmler) 782.
Citratmethode (de Koningh) 62.
Citronen-öl (Schimmel & Co.) 307.
— säure, Bildg. (Searle u. Tankard) 438; durch Oxydation v. Rohrzucker (Hicks) 891. — Darst. aus Rohrzucker (Phipson) 357. 636. 1036. — Rk. (Stahre) 418.
Citrophen (Benario u. Roos) 500; (Benario; Seifert) 1058.
Cladothrix odorifera (Rullmann) 540.
Cleveïtgas, Bestandteile (Runge u. Paschen) 885.
Cocaïn, Alaunverb. (Orlow) 931. — Nachw. (Looff) 949.
Codeïn, Nachw. (Looff) 949.
Cölestin von Giershagen (Arzruni u. Thaddéeff) 980.
Cöruleonitrosocampholenolid (Béhal und Blaise) 490.
Colin (Marino-Zuco u. Vignolo) 138.
Collidinpiperidin (Knudsen und Wolffenstein) 725.
Coma diabeticum (Hirschfeld) 451.
Coniceïn (Wolffenstein) 306.
Coniin, Einw. v. H_2O_2 (Wolffenstein) 306.
Convolvulaceenharze (Kromer) 228. 449. 495. 790.
Copaivabalsam, Nachweis von fettem Öl (Hirschsohn) 694. — Prüfung auf Kolophonium (Hirschsohn) 694.
Copellidin (Knudsen) 492. — Einw. von Wasserstoffsuperoxyd (Levy) 724.
Copellidine, stereoisomere (Levy u. Wolffenstein) 724.
Copellidinsulfosäure (Levy) 724.
Corallin (Zulkowski) 885.
Cornutin (Kobert) 176.
Cotinin (Pinner) 1163.
Cremometer, Unzuverlässigkeit (Cazeneuve u. Haddon) 60.
Crenothrix polyspora, Kultivierung (Rössler) 173.
Cresolum crudum, Wertbest. (Schneider) 1055.
Cresorcincarbonsäure (Perkin und Cope) 831.
Crotonharz (Dunstan u. Boole) 799.
Crotonöl, blasenziehendes Prinzip (Dunstan u. Boole) 799.
Crotonol (Dunstan u. Boole) 799.
— säure (Dunstan u. Boole) 799.
Crotonsäuren, halogenierte (Valentin) 1113.
Cryptococcus farciminosus Rivoltae (Fermi u. Aruch) 164.
Crystallose (Fritz) 1086.
Cumaron, Einw. von salpetriger S. (Dennstedt u. Ahrens) 113. — Konst. (Komppa) 490.
— derivate, Synthese (Stoermer) 88.
— nitrosit (Dennstedt u. Ahrens) 113.
Cuminuramidocrotonäther, Krystallform (Cassella) 755.
Cuminylbenzoinazin (Curtius u Blumer) 534.
Cupreïn (Griffiths) 52.
Cuproplumbit aus Montana (Dunnington) 658.
Curare (Boehm) 1084.
Curculio cupreus, Farbstoff in den Flügeldecken (Griffiths) 52.
Curin (Boehm) 1085.
Cuscuta (Barbey) 681.
Cuscutin (Barbey) 682.
Cusparin (Beckurts) 826.
Cyan (Nef) 595. 637. — Best. in unreinen Legg. (Clennell) 185.
— acetanilid (Haller) 442.
— acetyltetrahydronaphtylamin (Benedicenti) 973.
— alkalien aus Carbazolkalium oder -natrium, Darst (Chem. Fabriks-Aktien-Ges.) 272*.
— amid, Abkömmlinge (Fromm) 110.
— anilin (Nef) 597.
— benzolsulfonsäure (Kreis) 485.
— caffeïn (Gomberg) 305.
— desoxybenzoin (v. Meyer) 528.
— essigester, Synthesen (Klobb) 917.
— essigsäureäthylester, Einw. einiger Diazoverbb. (Marquardt) 600.
— furfurakrylsäure (Heuck) 762.
— furfurakrylsäureamid (Heuck) 762.
— imidokohlensäureäthyl (Nef) 596.
— ionen, Best. (Morgan) 560.
— kalium, Einw. von schwefliger Säure (v. Pechmann u. Manck) 1042. — Nachw. kleiner Mengen v. Kaliumcyanat (Schneider) 415.
— kohlensäureäther (Nef) 597. — Einw. von Cyansilber (Nef) 637. — Einw. von Kaliumcyanid (Nef) 637.
— kohlensäureäthyl (Nef) 597.
— methinester, Darst. und Leitfähigkeit (Guinchant) 336.
— maclurin (Perkin u. Cope) 880.
— propionsäureester (Auwers u. Oswald) 20.
— säureäther, normale (Hantzsch u. Mai) 1043.
— trimethylbernsteinsäureester (Auwers u. Oswald) 20.
— wasserstoff, siehe: Blausäure.

Cyan-xylalphtalid (Braun) 298.
— zimmtsäureamid (Heuck) 762.
Cyanide, Best. (Clennell) 1132. — Darst. (Wyatt) 1016. — der Alkali-, bez. Erdalkalimetalle, Darst. (Hornig) 742*. — Darst. (Warren) 442; (Castner) 699*. 700*; (Crowther, Rossiter und Albright) 700*.
Cyanidprozeſs (Goyder) 579. 625. — in Worcester (Kroupa) 1136.
Cyanimetrische Methode (Denigès) 1060.
Cyanursäure, Darst. (Archdeacon u. Cohen) 528. — Einw. von Kohlensäure, W. u. Alkalien (Lemoult) 713. — thermische Unterss. (Lemoult) 586.
Cyclo-hexan (Markownikoff u. Konovalow) 82.
— phenylenbenzylidenoxyd (Cohn) 91.
Cymochinon (Bayrac) 1152.
Cymol (Baeyer u. Blau) 790. — normales, Darst. (Bayrac) 892.
Cytisin (Plugge) 367. — Nachw. (Gorter) 846. — Vork. in verschied. Papilionaceen (Plugge) 827.

Dachschiefer (Böttinger) 260.
Dampf-desinfektion von Brunnen u. Bohrlöchern (Neisser) 1004.
— spannung konsentrierter Lsgg. verschiedener Salze (Waddell) 1029.
— spannungen von Gemischen flüchtiger Fll. (Linebarger) 585. 809.
Darmsaft, Einw. auf Stärkekleister (Hamburger) 164.
Datolith (Graeff) 245. — vom Lake Superior (Osann) 977.
Deacon-Prozeſs (Arzruni u. Schütz) 850.
Deckfarbe, weiſse (Priest) 271*. — Darst. (Alberti) 271*.
Dekan, latente Verdampfungswärme (Louguinine) 991.
Densimeter (Pizzi) 953.
Descloizit vom Obir (Brunlechner) 1011.
Desinfektion von Brunnen u. Bohrlöchern durch Dampf (Neisser) 1004. — durch Formaldehyddämpfe (Dieudonné) 607.
Desoxy-amalinsäure (Fischer u. Ach) 1047.
— benzoïn (Haller und Minguin) 129. — Einw. von Hydrazinhydrat (Curtius und Blumer) 533. — Einwrkg. von Natriumäthylat (Sudborough) 42. 398.
— furoïn (Bader) 1125.
Destillation, fraktionierte (Berlemont) 336; (Wanklyn u. Cooper) 551.
Destillationen mit der Quecksilberluftpumpe (Krafft u. Dyes) 1031.
Destillieren kontinuierlich zugeführter Fll. (Ges. Clark & Co.) 1024*.
Deuteroalbumosen, Abscheidung (Neumeister u. Matthes) 671*.
Dextrine (Ost) 594.
Dextron, Gewinnung (Ekman) 702*.
Dextrose Amidoguanidin (Wolff) 1119 — Best. (Kusserow) 258. — Multirotation (Levy) 338.
Diabas von Ottfjäll (Holmquist) 943.
Diabetes mellitus (Külz u. Vogel) 231.
Diaceton-adonit (Speier) 1036.
— arabit (Speier) 1036.
— dulcit (Speier) 1036.
— erythrit (Speier) 1036.
Diacetonitril (v. Meyer) 526.
Diacetyl-aceton (Feist u. Belart) 479.
— diamidodibrombenzol, Krystallform (Beckenkamp) 712.
— naphtazarin (Zincke u. Schmidt) 124.
— rhein (Hesse) 1089.
— thymochinondioxim (Böhm) 395.
Diäthoxy-azobenzol (Meyer) 771.
— benzoylameisensäure (Gregor) 677.
— bernsteinsäure (Michael u. Bucher) 962.
Diäthoxylresorcylsäure (Gregor) 677.
Diäthyl-acetylenglykol, Dipropionat und höhere Homologen (Anderlini) 861.
— amidoaceton (Stoermer und Dzimski) 759.
— amidoacetoxim (Stoermer und Dzimski) 759.
— amidophenonaphtoxazon (Möhlau) 160.
— amidotetrazol (Thiele u. Ingle) 604.
— hexamethylen (Zelinsky u. Rudewitsch) 86.
— keton, latente Verdampfungswärme (Louguinine) 991.
— naphtylamin (Cohn) 930.
— piperazinplatinchlorid, Krystallform (Fock) 592.
— resacetophenon, Krystallgestalt (Scharizer) 592.
— resacetophenon, Oxydation (Gregor) 677.
— sulfondimethylmethan (Frits) 798.
— sulfonmethyläthylmethan (Frits) 798.
— tetrahydronaphtylalkin (Bamberger und Deicke) 824.
— äthylendiamin (Hinsberg und Strupler) 642.
Diäthylenkohlenwasserstoffe, Darst. (Fournier) 890.
Dialkyljodiniumbasen (Willgerodt) 756.
Diamant, schwarzer, aus Brasilien (Moissan) 944.
Diamid, Derivv. mit geschlossener Atomgruppierung (Curtius) 869.
Diamido-benzoësäuren (Häussermann und Teichmann) 48.
— benzolsulfat (Noyes u. Dorrance) 1078.
— benzylsulfid (Fischer) 112.
— aceton, Darst. (Kalischer) 393.
— phenyltolylketon (Limpricht) 396.
— pyrazol (v. Rothenburg) 360.
Diamine, methylierte, Darst. (Eschweiler) 70*.
Dianilido-nitrochinon (Friedländer) 291.
— toluchinon (Fertsch, Marsden u. Schkolnik) 766.

stase, chem. Natur (Osborne) 571. — **Einfl.** des Lichtes (Green) 571. — **Erhaltung** der Wirksamkeit (Effront) 1099.
asthrose (Aubry) 194.
azipiperazine (Ladenburg) 747.
azo-benzolchlorid (Duden u. Scharff) 1041.
benzolsulfosäure, Einwirkung gewisser **Alkohole** (Shober u. Kiefer) 296.
benzolverbindungen, Konst. (Walther) S. 296.
haloide, Hantzsch's neueste Ansichten (Bamberger) 297.
hippuramid (Curtius) 866.
methan (v. Pechmann) 480. — Bildungsweise (Bamberger u. Renauld) 440.
methandisulfonsäure (v. Pechmann und Manck) 1042,
piperylaceton (Angeli u. Rimini) 966.
salze, trockene, Darst. (Knoevenagel) 818.
sulfanilsäure (Hantzsch und Gerilowski) 818.
tetrazolimid (Thiele u. Ingle) 603.
typprozefs (Andresen) 549.
verbindung zum Färben und Drucken (Altschul) 268*.
verbindungen (Hantzsch) 487. — **Chloride**, Maximaltemperatur der Bildung (Oddo) 98. — fette, Verh. gg. schwefligsaure Alkalien (v. Pechmann) 761. — **isomere** (Goldschmidt) 821.
diazoniumverbb. (Hantzsch) 487.
dibenzaldiphenylhydrotetrazon (Ingle und Mann) 223.
dibenzamidodianilidobernsteinsäure (Rügheimer) 643. 645.
dibenzol-diamidopyrazol (von Rothenburg) 360.
- **sulfonäthylamin** (Hinsberg u. Strupler) 642.
- **sulfonäthylenphenylendiamin** (Hinsberg u. Strupler) 643.
- **sulfonmethylenphenylendiamin** (Hinsberg u. Strupler) 643.
- **sulfonphenylendiamin** (Hinsberg und Strupler) 642.
- **sulfontrimethylenphenylendiamin** (Hinsberg u. Strupler) 643.

Dibenzoyl-diacetylaceton (Feist u. Belart) 480.
— **hydrazin** (Curtius) 820.
— **isopyrazinchinon** (Rügheimer) 644.
— **thiocarbanilid** (Deninger) 94.
Dibenzyl-amidotetrazol (Thiele und Ingle) 604.
— **benzaltetrazylhydrazin** (Thiele u. Ingle) 604.
— **cyanid** (v. Meyer) 528.
— **dicarbonsäureester** (Hell u. Weinzweig) 1076.
— **hydrazin, symm.** (Curtius und Quedenfeldt) 1080.
— **oxytetrazol** (Thiele u. Ingle) 604.
— **sulfidtetrazonaphtol** (Fischer) 112.
Dibenzylidendiamidopentamethylentetramin (Duden u. Scharff) 1040.
Dibrom-allylen (Lespiau) 212.
— **anilin**, Einw. v. salpetriger Säure (Meldola u. Andrews) 217.
— **chinolin** (Claus u. Wolf) 130; (Claus u. Caroselli) 131.
— **cuminsäure**, Krystallform (Artini) 754.
— **isoheptansäure** (Fittig u. Wolff) 1034.
— **krotonsäure** (Pinner) 758.
— **malonsäureester**, Einw. v. Natriummerkaptid (Brown u. Fairbairn) 393.
— **oxymethylpropylen** (Lespieau) 212.
— **phenylhydrazoncyanessigester** (Marquardt) 600.
— **propylen** (Valentin) 1114.
Dicandiën (Fournier) 890.
Dicarbintetracarbonsäureäthylester (Brown u. Fairbairn) 393.
Dicarbolutidinsäureester (Schiff u. Prosio) 894.
Dicarboxylglutakonsäure (Band) 22.
Dichinolyl (Einhorn u. Sherman) 648.
Dichlor-äthylphenyljodiniumchlorid (Willgerodt) 757.
— **äthyltolyljodiniumchlorid** (Willgerodt) 757.
— **benzylidenaceton** (Goldschmidt) 405.
— **crotons.** (Szenic u. Taggesell) 1115.
— **hydrin** (Flemming) 636.
— **methylacetylketon** (Desbout) 285.
— **propylen** (Szenic und Taggesell) 1114; (Valentin) 1114.
— **tolidin, Darst.** (Aktienges f. Anilinfabr.) 748*.
— **toluole** (Wynne u. Greeves) 529.
Dichromsäure, Salze (Schulze) 887.
Dicinnamylidendiamidopentamethylentetramin (Duden u. Scharff) 1041.
Dicotoin (Ciamician u. Silber) 405.
Dicyanphenylhydrazin (Hantzsch und Schultze) 865.
Didiphenyldisazophenylen (Mills) 819.
Digitalinum pur. (Kiliani) 367.
Digitoxin (Kiliani) 368.
Dihippenylharnstoff (Curtius) 868.
Dihippurylhydrazin (Curtius) 867.
Dihomopiperylpyrazin (Angeli u. Rimini) 966.
Dihydro-azoxole (Söderbaum) 763,
— **azthiole** (Söderbaum) 763.
— **benzaltetrazylhydrazin** (Thiele u. Ingle) 603.
— **campholenolakton** (Tiemann) 786.
— **carveol** (Tiemann u. Semmler) 783. — Abbau (Tiemann u. Semmler) 783.
— **carvon** (Baeyer) 402; (Wallach) 722. — Abbau (Tiemann u. Semmler) 784.
— **carvone** (Wallach) 118.
— **chlorxylol** (Klages u. Knoevenagel) 815.
— **cinchonin** (v. Konek) 139.
— **diacetyllävulinsäure, Derivv., krystallograph. Unterss.** (La Valle) 755.

Dihydro-hippuroflavinbismethylanilid (Rügheimer) 645.
— hippuroflavindiamid (Rügheimer) 645.
— hippuroflavindianilid (Rügheimer) 644. 645.
— hippuroflavinditoluid (Rügheimer) 645.
— isothujol (Wallach u. Scharfenberg) 116.
— isocumarincarbonsäure (Bamberger und Lodter) 823.
— metaxylol (Barbier u. Bouveault) 406.
— naphtalin (Bamberger u. Lodter) 822.
— naphtol (Bamberger u. Lodter) 822.
— resorcin, Spaltung und Synthese (Vorländer) 1073.
Dihydroxyloxalin, Synthese (Clayton) 439.
Diimidooxaläther (Nef) 597.
Diiso-butylharnstoff (Dixon) 213.
— nitrosobutters. (Jovitschitsch) 1123.
— propyloxalsäure (Barylowitsch) 1035.
Dijodcarbazol, Darst. (Classen) 701*.
— methandisulfonsäure (v. Pechmann und Manck) 1043.
Diketotetrahydronaphtylenoxyd (Zincke u. Wiegand) 125.
Dimethoxyanthracen (Lagodzinski) 404.
Dimethyl-äthyldekahydrochlornaphtalin (Andreocci) 162.
— äthyloktohydronaphtalin (Andreocci) 162.
— amidoaceton (Stoermer u. Dzimski) 759.
— amidoacetonhydrazon (Stoermer und Dzimski) 759.
— amidoacetoxim (Stoermer u. Dzimski) 759.
— amidocapronsäure (Duvillier) 30.
— amidocollidin (Knudsen) 493.
— amidodibenzyldicarbonsäure (Friedländer u. Mosczyc) 92.
— amidophenonaphtoxazon (Möhlau) 160.
— amidotetrazol (Thiele u. Ingle) 604.
— aminchloroplatinat, Krystallform (Negri) 756.
— amintoluylsäure (Friedländer und Mosczyc) 92.
— azobenzole, unsymmetrische (Jacobson, Michaelis u. Nanninga) 1156.
— bernsteinsäure (Auwers, Oswald und Thorpe) 97. — asymmetrische (Tiemann) 787.
— bromdilitursäure (Andreasch) 921.
— bromnitromalonamid (Andreasch) 920.
— butandisäure (Tiemann) 787.
— chinaldinsäure (Panajotow) 405.
— chinogen (v. Pechmann u. Wedekind) 757.
— chinophtalon (Panajotow) 405.
— chlordilitursäure (Andreasch) 920.
— chlornitromalonamid (Andreasch) 920.
— dilitursäure (Andreasch) 920.
— glutarsäure (Auwers) 19. 24; (Auwers u. Oswald) 20; (Auwers u. Thorpe) 21.
— glutarsäure (Auwers, Oswald u. Thorpe) 98; (Tiemann) 787.
— glyoxalidin (Baumann) 27.
glyoxim (Rimini) 963.
Dimethyl-harnsäure (Fischer und Ach) 1046; (Fischer) 1068.
— heptanmethylal (Barbier u. Bouveault) 287.
— hexanonsäure (Tiemann) 787.
— hydrazobenzol (Jacobson, Michaelis u. Nanninga) 1156.
— imidazolon (Künne) 815.
— imidoazolylmerkaptan (Künne) 815.
— indorubin (Schunck und Marchlewski) 1081.
— isonitrosomalonamid (Andreasch) 920.
— lävulinsäure (Fittig u. Wolff) 1035.
— naphtol, Konst. (Cannizzaro u. Andreocci) 123.
— nitromalonamid (Andreasch) 920.
— oxyazobenzol (Schkolnik) 770.
— oxyisocapronsäure (Barylowitsch) 1035.
— pentandisäure (Tiemann) 787.
— phenyldihydroglyoxalin (Clayton) 439.
— phenylglyoxalosazon (Künne) 814.
— pimelinsäuren, stereoisomere, Krystallformen (Pope) 917.
— piperazingoldchlorid, Krystallform (Fock) 592.
— piperazinquecksilberchlorid, Krystallform (Fock) 592.
— pyrazinchlormethylplatinchlorid, Krystallform (Fock) 592.
— pyrazindicarbonsäure (Kalischer) 343.
— pyrazol (v. Rothenburg) 361. — Krystallform (Winkler) 915.
— pyrazolon (v. Rothenburg) 290.
— pyrazolonazobenzol (v. Rothenburg) 291.
— tetrahydronaphtylalkin (Bamberger u. Deicke) 824.
— thienylphenylketon (Kitt) 484.
— tolyldihydroglyoxalin (Clayton) 439.
— tricarballylsäure (Tiemann u. Semmler) 119.
— uramil (Fischer und Ach) 1047.
— violursäure (Andreasch) 920.
Dinaphtochinonoxyd, Darst. (Wichelhaus) 1104*.
Dinaphtyl, Chinone (Chattaway) 365. 447.
Dinitro-benzoëss. (Grell) 1154.
— benzoësäure, Farbenerscheinungen mit Alkalien (Shukoff) 484.
— benzylidendiamidopentamethylentetramin (Duden und Scharff) 1041.
— carbanilid (Struve u. Radenhausen) 866.
— diisobutyl (Konowalow) 760.
— formazylameisenester (v. Pechmann u. Wedekind) 602.
— formazylwasserstoff (v. Pechmann und Wedekind) 602.
Dinitroso-pentamethylentetramin, Reduktion (Duden und Scharff) 1040.
— tetrahydrochinoxalin (Hinsberg u. Strupler) 643.
Dioxy-anthracen (Lagodzinski) 404.
— benzaldehyde, Darst. aus Monooxybenzaldehyden (Baum) 743*.

oxy-benzylidendiamidopentamethylen-tetramin (Duden u. Scharff) 1041.
carbanilid (Struve u. Radenhausen) 866.
chinolin (Diamant) 930.
dihydrocampholensäure (Tiemann) 787.
dimethylpurin (Fischer) 1069. 1070.
diphenyltetrazoliumbetaïn (v. Pechmann und Wedekind) 602.
formazylameisensäure (v. Pechmann u. Wedekind) 602.
naphtalindisulfosäure, Darst. (Cassella & Co.) 392*.
naphtalinsulfosäure, Darst. (Farbenfabriken) 203*.
naphtalinsulfosäure, Darst. (Basler chem. Fabrik Bindschedler) 672*.
naphtalinsulfosäure, Darst. (Kalle & Co.) 744*.
naphtophenazin (Zincke u. Wiegand) 126.
tetrahydronaphtylamin (Bamberger und Deicke) 825.
Dipenten-dihydrobromid (Baeyer u. Blau) 790.
— **tetrabromid** (Baeyer u. Blau) 790.
Diphenacetonitril (v. Meyer) 528.
Diphenacyl-essigsäure, bromhaltiges Nebenprod. (Pusch) 775.
— **essigsäure**, Reduktionsprodd. (Pusch) 775.
Diphenetyl-formazylameisensäure (v. Pechmann u. Wedekind) 602.
— **formazylameisensäureester** (v. Pechmann u. Wedekind) 601.
— **tetrazoliumchloridcarbonsäure** (v. Pechmann u. Wedekind) 601.
Diphenyl-anthron (Haller und Guyot) 363.
— **amin**, Jodderivv. (Classen) 700*.
— **biphenyl**, identisch mit Benzerythren (Noyes u. Ellis) 929. — biphenyl, Synthese (Noyes und Ellis) 929.
— **dibutolakton** (Lesser) 1074.
— **dioxypentamethencarbonsäure** (Pusch) 775.
— **formamidin** (Claisen) 646.
— **isoxazol** (Goldschmidt) 1080.
— **methanderivate** (Ehrmann) 518. — Darst. (Walter) 326.
— **methylpyrazol**, Krystallform (Winkler) 914.
— **methylpyrazolcarbonsäure**, Krystallform (Winkler) 915.
— **methylpyrazolin**, Krystallform (Winkler) 915.
— **naphtylmethan-Farbstoffsulfoss.** (Farbenfabriken) 268*.
— **oxäthylamin** (Erlenmeyer jr.) 763.
— **oxäthylamin**, heterocyklische Basen (Söderbaum) 763.
— **oxäthylamin**, Isomeres (Söderbaum) 1077.
— **oxeton** (Lesser) 1074.
— **oxetoncarbonsäure** (Lesser) 1074. 1075.
— **oxytriazol** (Young) 363.
— **pentamethencarbonsäuren** (Pusch) 775.
— **piperidin** (Scholtz) 449.
Diphenyl-piperidylisoharnstoff (Hantzsch u. Mai) 96.
— **pyrazol**, Krystallform (Winkler) 914.
— **pyridin** (Scholtz) 449.
— **sulfon**, Derivv. (Hinsberg) 140.
— **tetrazondiessigsäurediäthylester** (Harries) 102.
— **thiobiazolinverbb.** (Busch) 1126.
— **thiohydantoinessigs.** (Andreasch) 921.
Diphtherie-antitoxin (Guérin u. Macé) 574; (Smirnow) 797.
— **bacillen**, Verh. gg. die Einw. d. Winterkälte (Abel) 171.
— **bacillus**, morphologische Eigentümlichkeit (Fraenkel) 170.
— **bouillonkulturen**, Indolrk. (Palmirski u. Orlowski) 170.
— **kulturen**, Produktion d. Toxins (Spronck) 1165.
Diphtheritis, Peptonurie nach Serumbehandlung (Heckel) 177.
Dipiperonylenaceton (Scholtz) 136.
Dipropionitril (v. Meyer) 527.
Dipropyl-keton, latente Verdampfungswärme (Louguinine) 991.
— **naphtylamin** (Cohn) 930.
Disekundärbutylharnstoff (Dixon) 213.
Ditertiärbutylharnstoff (Van Erp) 29.
Dithiënyle, chlorierte (Eberhard) 1072.
Ditolyl amin, Nitro- u. Amidoderivv. (Hirst u. Cohen) 531.
— **sulfide** (Bourgeois) 829.
— **thiocarbamid** (Dixon) 213.
— **verbindungen**, schwefel-, selen-, u. tellurhaltige (Zeiser) 450.
Disazofarbstoffe aus Amidonaphtoldisulfos., Darst. (Aktienges. f. Anilinfabrikation; Cassella & Co.) 1143*. — aus Amidonaphtolsulfos., Darst. (Bad. Anilin u. Sodafabr.) 1062*. — Darst. unter Anw. v. Amidonaphtolsulfos. (Cassella & Co.) 1062*. — gemischter aus m-Nitrotolidin, Darst. (Farbenfabriken) 584*. — aus Benzidin, Darst. (Farbenfabriken) 855*. — aus Chlornaphtoldisulfos., Darst. (Cassella u. Co.) 807*. — primäre, aus α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-β_3-disulfos., Darst. (Cassella u. Co.) 703*. — primäre aus Dioxynaphtalinsulfos (Farbenfabr. vorm. Bayer u. Co.) 1144*. — schwarze, aus α_1-α_4-Amidonaphtolsulfos. Darst. (Bad. Anilin- u. Sodafabr.) 583*. — schwarze aus Dioxynaphtalinsulfoss., Darst. (Farbwerke) 703*. — substantive, Darst. aus d. Kondensationsprodd. v. Formaldehyd mit o-Amidophenol (Durand, Huguenin & Co.) 208*. — substantive, Darst. aus d. Kondensationsprodd. v. Formaldehyd mit Anilin u. Tolidin (Durand, Huguenin u. Co.) 208*. — substantive, Darst. mittels Naphtylendiamindisulfos. (Aktienges. f. Anilinfabr.) 1143*. — substantive aus den Kondensationsprodd. von Form-

aldehyd mit Dianisidin (Durand, Huguenin & Co.) 1144*. — für Wolle, Darst. (Farbwerke) 269*.
Dolomit, Bildg. (Klement) 380.
Doppelverbindungen, Existenz in Lsg. (Perman) 6.
Drehungsvermögen einiger Amylderivv. (Guye u. do Amaral) 75.
Drimin (Hesse) 496.
Drimol (Hesse) 497.
Drimys granatensis (Hesse) 496.
Drimyssäure (Hesse) 496.
Druck, osmotischer (van Laar) 1147.
Druckluftpumpe für Fufsbetrieb (Leiss) 425.
Düngemittel, Ausnutzung durch die Pflanzen (de Marneffe) 840. — Best. d. N. (Sherman) 321. — Best. d. Nitrate (Edwards) 413. — neues, stickstoffhaltiges (Faure) 974. — Verteilung im Boden (de Marneffe) 840.
Düngesalz für Orchideen (Grützner) 142.
Dünnschliffe (v. Fedorow) 940.
Dulcin (Kobert) 364.
Dulcit (Krafft u. Dyes) 1081.
Dynamische Hypothese (Bischoff) 1116.
Dynamitglycerin, Prüfung (Lewkowitsch) 663.

Edelmetalle, Fällen (Mac Arthur) 267*.
Edestin (Osborne) 50.
Eier, faule (Schrank) 314.
Eieralbumin, Einw. alkoholischer Natronlauge (Paal u. Schilling) 537.
Eiersals (Vomacka) 319.
Einschlufsmineralien, Unters. (Viola) 610.
Einschlufsröhren (Levoir) 635.
Eisen, Aufnahme in d. Organismus (Tirmann) 407. 479. 538. — Best. d. C (Peters u. Rost) 73; d. Phosphors (Pattinson, J. u. H. S.) 252. — Einw. v. Silicium (Moissan) 1149. — gekohltes, mikrographische Analyse (Martens) 992. — Nitrosoverbb. (Hofmann u. Wiede) 485. — Oxydation (Tolomei) 992. — Trennung v. Arsen (Jannasch u. Schmitt) 415. — Trennung v. Au u. Ag (Warren) 663; vom Beryllium (Atkinson u. Smith) 844; v. Zinn (Jannasch u. Schmitt) 415.
— Untersuchungsmethoden (Wedding; v. Jüptner) 1057.
— albuminat (de Groot) 1170.
— anstriche, Unters. (Spennrath) 1134.
— borid (Moissan) 1068.
— carbid (de Benneville) 1068.
— chlorid, Einw. auf Metalljodide (Seubert u. Gaab) 350.
— chlorür (Sabatier) 150. — Einw. von Stickoxyd (Thomas) 1068. — Verb. mit NO (Thomas) 349. — Verbb. mit Stickoxyd (Thomas) 524.
— eiweifsverbindungen (de Groot) 242.
Eisen-erze, Best. d. As (Stead) 252; d. Phosphors (Pattinson, J. u. H. S.) 252.
— glanz, feinschuppiger (Arzruni u. Schütz) 850. — v. Framont (Schweitzer) 940.
— gruppe, qualitative Trennung d. Metalle (Hare) 322.
— oxyd, Reduktion durch Kohlenoxyd (Braithwarte) 1067.
— saure Salze (Moeser) 960.
— silicium (Moissan) 1149.
Eiweifs, Bindung des Schwefels (Suter) 143.
— körper, Farbenrkk. mit salpetriger Säure u. Phenolen (Landsteiner) 891. — Reduktion alkalischer Kupferlsgg. (Drechsel) 827. — Schilddrüse (Notkin) 230. — schwefelhaltige Derivv. (Baumann) 143.
— stoffe d. Hundeblutes (Ducceschi) 570.
— substanzen, Einw. alkoholischer Natronlauge (Fahrion) 227.
Elektrizität, Durchgang durch Gase (Lehmann) 986.
Elektrochemie, Grundrifs (Jahn) [388]. — Lehrbuch (Le Blanc) [1183].
Elektrochemische Experimente (Zsigmondy) 275.
Elektrolyse v. Gasen (Thomson) 882. 986. — organ. Verbb. (Löb) 986. — Wesen (Bucherer) 275.
Elektrolytische Apparate, Wirksamkeit (Siegroth) 1107.
— Methoden d. analytischen Praxis (Neumann) 690. 802. 904.
— Trennungen (Smith u. Wallace) 616.
— Widerstände, grofse, Best. (Maltby) 989.
— Zelle, Hargreaves-Bird'sche (Hargreaves) 910.
Elektrosynthese org. Verbb. (Löb) 986.
Element, galvanisches, Füllung mit roher Chroms. (Hammerl) 881. — galvanisches v. Grove (Ihle) 428. — galvanisches, neues (Morisot) 522. — galvanisches. Theorie (Schmits-Dumont) 881.
Elementaranalyse, Absorptionsapp. (Bredt u. Posth) 60. — auf elektrothermischem Wege (Oser) 183.
Elemente, chem., Klassifikation (Lecoq de Boisbaudran) 79. — inaktive (Thomsen) 429. — natürl. System (Wendt) 339. — Schmelzpunkte (Blanshard) 278. — systematische Gruppierung (Thomsen) 341.
Elfstorpit v. d. Sjögrube (Igelström) 458.
Elpidit (Nordenskjöld) 245; (Lindström) 246. — v. Grönland (Flink) 616.
Emaillieren v. Metallgegenständen (Hagemann) 702*.
Emodin (Hesse) 1089.
Enargit, Krystallform (Pirsson) 614.
Eninvertase (Bau) 1049.
Eninvertin (Bau) 1049.
Enstatitporphyrit (v. John) 943.
Entladungsstrahlen (Wiedemann) 475.

Entwickler, alkalischer (Liesegang) 1140. — photographische (Andressen) 197; elektromotorische Skala (Bredig) 196.
Entwicklungsversuche (Liesegang) 1140.
Enzym, neues, d. Hefe (Bau) 1049.
Enzyme in fetten Ölen (Van Ketel) 549. — einiger Hefen (Fischer u. Lindner) 1048. — Wrkg. (Fischer) 313.
Epididymit v. Grönland (Flink) 615.
Erdalkalimetalle, Halogenverbb. (Tassilly) 210.
Erdalkalisuperoxyd, Darst. (de Haën) 1024*.
Erdöl, Verschlechterung (Kissling) 667. — s. Petroleum.
Erdöle, elementare Zus. (Engler u. Jezioranski) 1015.
Erdproben aus Persien (Natterer) 686.
Ergosterin (Gérard) 229.
Ergotinin (Kobert) 176.
Ergotinsäure (Kobert) 176.
Ernährung d. gesunden u. kranken Menschen (Schlesinger) [472].
Eruptivgesteine, basische, v. Gran (Brögger) 460.
Erzlagerstätten, gangförmige, in Norrbotten (Löfstrand) 944. — im Nagolmyigebirge (Tschernyscheff) 976.
Erzmineralien, Synthese (Röfsler) 179.
Essigsäure (Wanklyn und Cooper) 17. — Chlor- u. Bromderivv. (Pickering) 345. 433. — Reinigung (Eremin) 356. — spez. Wärme (Massol u. Guillot) 427.
Esterbildung (Wegscheider) 397. — aromatischer Säuren (Meyer) 46.
Esterifizierung (Brühl) 762; (Wegscheider) 1031.
Eugenol, Derivv. (Gassmann u. Krafft) 773; (Hell) 774.
— essigsäure (Gassmann und Krafft) 773.
Explosionswelle explosiver Gasgemische (Maquenne) 881.
— zündhölzer (Schloesing) 698.
Explosive Stoffe (Böckmann) [741].
Explosivstoffe, Geschichte (v. Romocki) [471].
Extraktionsapparat (Přibram) 329; (Philips) 426; (Van Rijn) 555; (de Koninck) 745; (Hagen) 1108. — für Zucker, Fett, Gerbsäure etc. (Stein) 955.

Factis (Altschul) 912.
Fälschungen in Belgien (Van den Berghe) 422. 574. — in Deutschland (Fischer) 59; (Niederstadt) 238; (Huggenberg) 422. — in Frankreich (Nocard) 59. — in Holland (Lam) 239. — in d. Schweiz 423. — in Spanien (Murga) 422. — in den Ver. Staaten (Leffmann) 423.
Färben, Theorie (Silbermann) 851.
Färbeprobe, Genauigkeit (Boyer) 195.
Färbeprozefs, Wesen (v. Georgievics und Löwy) 195.
Fahlerz v. Framont (Schweitzer) 940.
Fahlerzgänge in d. Gegend v. Weilmünster (v. Sandberger) 247.
Farbenchemie, Lehrbuch (Georgievics) [1182].
Farbenindustrie, Fortschritte im Jahre 1894 (Ehrmann) 518. 851.
Farbstoff, gelber basischer, d. Akridinreihe, Darst. (Farbwerke) 270*. — gelber basischer, Darst. (Aktienges. f. Anilinfabr.) 583*. — der Indulinreihe, Darst. (Aktienges. f. Anilinfabr.) 1143*. — v. Lomatia illicifolia (Rennie) 537.
Farbstoffe, beizenfärbende aus Dinitroanthrachinon, Darst. (Farbenfabriken vorm. Meister, Lucius & Brüning) 1183*. — beizenfärbende, aus dinitronaphtalin, Darst. (Farbenfabriken) 1063*. — beizenfärbende, aus nitriertem Anthrachinon, Darst. (Farbenfabriken) 584*. — beizenfärbende, aus Nitro- und Amidoanthrachinonderivv., Darst. (Farbenfabriken) 1064*. — blaue basische, Darst. (Leonhardt & Co.) 671*. 856*. 1102*. 1103*. — blaue basische, d. Rosanilingruppe, Darst. (Farbenfabriken) 632*. 855*. 856*. — blaue beizenfärbende, Darst. (Farbenfabriken) 808*. — blaue, Darst. auf d. Faser aus d. Diazoverb. d. Dianisidins (Farbwerke) 206*. — blaue, Darst. aus Nitrosodialkyl-m-amidophenolen (Bad. Anilin- und Sodafabr.) 552*. — blaue, sauren Charakters aus Nitrosodialkylamidophenolen (Bad. Anilin- und Sodaf.) 207*. — bordeauxbraune, Darst. auf d. Faser (Farbwerke) 1064*. — d. Chaywurzel (Perkin u. Hummel) 537. — echte, für Wolle, aus Dichlortolidin (Aktien-Gesellsch.) 807*. — Erzeugung auf d. Faser (Bad. Anilin- u. Sodafabr.) 1061*. — aus Fluoresceïnchlorid, Darst. (Farbwerke) 270*. — gelbe (Levinstein & Co. u. Levinstein) 700*. — gelbe, Erzeugung auf Seide (Bad. Anilin- u. Sodaf.) 1062*. — gelbe bis braune phosphinähnliche, aus substituierten Auraminen, Darst. (Bad. Anilin- und Sodafabr.) 1062*. — Gesundheitsschädlichkeit (Kayser) 499. — indische (Hummel u. Perkin) 265. — — natürl., elektrolytische Gewinnung (Foelsing) 265. — natürliche gelbe (Perkin u. Pate) 406. 496. — neuere, hinsichtlich ihrer Anw. in d. Färberei (Reverdin) 517. — aus Phtalsäurerhodaminen und substituierten aromatischen Basen, Darst. (Farbwerke) 856*. — d. Rhodamingruppe, Darst. mittels Chloralhydrat (Bad. Anilin- u. Sodaf.) 207*. — der Rosanilingruppe, Darst. (Farbenfabriken) 268*. — rotblaue basische, aus m-Amido-p-kresol, Darst. (Leonhardt & Co.) 271*.

— saure, der Rhodaminreihe, Darst. (Farbwerke) 269*. — substantive für Baumwolle, Darst. aus acetylierten arom. Diaminen (Soc. anonyme etc.) 1104*. — sulfonierte, d. Gallocyaningruppe, Darst. (Durand, Huguenin & Co.) 208*. — sulfonierte vom Triphenylmethan (Prud'homme) 893. — d. Triphenylmethanreihe, grüne basische, Darst. (Farbenfabriken) 1063*. — welche gleichzeitig einen Oxazin- und einen Diphenylmethanrest enthalten, Darst. (Farbenfabriken) 703*.
Farbstoffsulfosäuren der Diphenylnaphtyl- und Triphenylmethanreihe, grüne bis blaue, Darst. (Geigy & Co.) 270*.
Fayalitkrystalle (Smith) 454.
Federn, Färben (Erdmann) 206*.
Feldspäte, Best. in d. Dünnschliffen (Viola) 939.
Ferment, diastatisches, in der Zuckerrübe (Gonnermann) 1048.
Fermente, Löslichkeit in Alkohol (Dastre) 934.
Ferrate (Rosell) 1067.
Ferratin (de Groot) 242. 1170; (Tirmann) 408.
Ferri-chlorid, hydrolytische Zers. (Antony und Giglio) 858. — Verh. gegen NH_3 (Miller) 960.
— chloridlösung, Einfl. d. Lichtes (Roeser) 858.
— cyankalium, Darst. (Beck) 671*.
— phenyldimethylpyrazolonrhodanid (Schuyten) 34.
— pyrin (Knoll & Co.) 1054.
Ferro-chlorid, Verh. gg. NH_3 (Miller) 960.
— cyanalkalien aus Carbazolkalium oder -natrium, Darst. (Chem. Fabriks-Aktien-Ges.) 272*. — Darst (Goerlich & Wichmann) 742*.
— cyanid, neuer Indikator (Stone) 63.
— cyanide (Messner) 350. — Darst. (Crowther, Rossiter, Hood u. Albright) 805*.
— cyankupfer (Rauter) 152.
— pyrin (Knoll & Co.) 1054; (Fritz) 1086.
Ferrum oxydato oxydulatum (Woska) 500.
Fett, Best. (Höft) 465; in tierischen Organen (Dormeyer) 578. — Unters. mit d. Refraktometer (Beckurts und Heiler) 848. — vergleichende Best. (Krüger) 419.
Fette, Analyse (Jean) 621. — Ankauf (Klimont) 850. — Prüfung (Hehner u. Mitchell) 467.
Fettkörper, Additionsprodd. mit Schwefel (Altschul) 1088. — Analyse (Halphen) 419. — Identifizierung (Crismer) 1059. — ungesättigte, Einw. v. Schwefel (Altschul) 911.
Fettsäuren, flüchtige, Bestimm. (Richmond) 847. 949. — halogenierte, Einw. des fein verteilten Silbers (Hell) 1032.
— Schmelzpunkte und Erstarrungspunkte (Massol) 478. 861.
Fibrinferment (Pekelharing) 53.
Fichtenholz, Cellulosegehalt (Bader) 48.
Filteranlage des Wasserwerks zu Bremen (Kurth) 582.
Filtrieren von Fll. (Postojew) 1.
Fiselin (Perkin und Pate) 406. — Konst. (v. Kostanecki und Tambor) 725.
Flamme, Natur (Teclu) 633.
Flammen (Bohn) 1110. — Verlöschen (Clowes und Feilmann) 4.
Flammenspaltung (Teclu) 633.
Flechtenstoffe (Zopf) 679.
Fleisch von bestimmtem Nährwert (Steil) 570. — frisches, Konservierung (Kämmerer) 877. — Konservierungsmittel (Polenske) 544. — Unters. (Hasterlik) 878.
— extrakt, stickstoffhaltige Bestandteile (Stutzer) 508.
— extrakte, Analyse (Stutzer) 848.
— konserven (Hefelmann) 1166.
— peptone, Analyse (Stutzer) 848.
— präparate, Unters. (Hasterlik) 878.
— waren, Unters. (Hasterlik) 878; (Baumert) 948.
Flores Koso, wirksamer Bestandteil (Handmann) 654.
Flüsse, Verunreinigung u. Reinigung (Blasius und Beckurts) 57.
Flüssigkeiten, Dichteänderungen (Skubisch) 276. 812. — Molekularkonst. (Randall) 279. — Theorie (Bakker) 749.
Fluidextrakte, Prüfung (Linde) 188.
Fluor, Best. (Jannasch und Röttgen) 413. — Nachw. im Biere (Brand) 906; im Wein (Nivière und Hubert) 251.
Fluoresceïn, Konst. (Meyer) 399.
Fluorindine (Nietzki) 101. — Konst. (Kehrmann) 399.
Fluorwasserstoff, Einw. auf Salze d. V. Gruppe (Smith und Hibbs) 858.
Fluorwasserstoffgas, Entwicklung aus Superphosphaten (Casali) 840.
Fluorwasserstoffsäure des Handels (Comboni und Manzato) 325.
Flufsboden, Bakteriengehalt (Davids) 899.
Flufssäurehefe (Wittelshöfer) 193.
Formaldehyd, Anwendung in d. Brauerei (Windisch) 1021. — Einw. v. Ammoniaksalzen (Trillat) 860. — mafsanalytische Gehaltsbest. (Klar) 804. — Nachw. (Romijn) 257; in der Milch (Thomson) 65.
— dämpfe für Desinfektionszwecke (Diendonné) 607.
— lampe (Herzfeld) 324.
Formalin als Milchkonservierungsmittel (Rideal; Bevan) 464. — Nachw. (Richmond und Boseley) 463.
Formanilid (Claisen) 645.
Formazylverbindungen (Jagerspacher) 100.
Formel von Guye (Colson) 276.
Formimidoäther (Pinner) 1043.
Formimidoäthyl (Nef) 639.
Formyl-phenylhydrazin (Claisen) 646.
— piperidin (Loth) 780.

Fragmente, indische (Tschirch) 1051.
Frauenmilch, Gase (Külz) 231.
Freigoldfund aus der Umgebung v. Brád (Franzmann) 659.
Friedelit (Flink) 943.
Fruktose, Umwandlung (de Bruyn u. van Ekenstein) 1119.
Fruktosediaceton (Fischer) 41.
Fuchsin (Zulkowski) 385.
Fuchsine, Konst. (Miolati; Tortelli) 490.
Fütterungsversuche mit indischen Erbsen (Hughes) 689.
Fumaräthylester, Einw. von Schwefel (Michael) 495.
Fumarin (Battandier) 162.
Fumarsäure (Krafft und Dyes) 1031.
Fural-malonamid (Heuck) 762.
— malonitril (Heuck) 762.
Furfuralmalonsäureester, Addition v. aromatischen Basen (Goldstein) 216.
Furfurderivate, nitrierte (Heuck) 761.
Furfuroïde (Cross, Bevan u. Smith) 1129.
Furfurol im Gerstenstroh (Cross, Bevan und Smith) 852. — Kondensation mit Phloroglucin (Welbel und Zeisel) 33.
Futter von Sumpfwiesen (Reminolfi) 841.
Futtermittel 875. — Analyse (Menozzi und Appiani) 841. — des Handels (Bersch) 689.
Futterstoffe, stickstoffhaltige, künstl. Verdauung durch Pepsinlsg. (Köhler, Bernstein und Zielstorff) 842.

Gärung, alkoholische, Best. d. entwickelten Wärme (Bouffard) 587. — d. Bierwürzen, Säurebildg. (Prior) 580. — mit Saccharomyces apiculatus (Rietsch u. Herselin) 871.
Gärungs-erscheinungen, Erklärung (Prior) 1099.
— industrie, Praxis (Hansen) 871.
— versuche mit ausgewählten Hefen (Zecchini und Ravizza) 384.
Galaheptanpentoldisäure (Fischer) 1038.
Galaheptit (Fischer) 1037.
Galaheptonsäuren (Fischer) 1037.
Galaheptose (Fischer) 1037.
Galaktonsäuren (Fischer) 1037. — Derivv. (Kohn) 84.
Galaktosamin (de Bruyn und van Leent) 1118.
Galaktose, Ammoniakderivv. (de Bruyn u. van Lent) 1119.
— amidoguanidin (Wolff) 1119.
— carbon (Fischer) 1037.
Galaoktit (Fischer) 1037.
Galaoktonsäure (Fischer) 1037. — Lakton (Fischer) 1037.
Galaoktose (Fischer) 1037.
Galenit (Katzer) 378.
Gallacetophenondimethyläther (Perkin) 926.
Gallanol (Fritz) 1087.
Gallobromol (Fritz) 1087.
Galle d. Meerschweinchens, Pettenkofer'-Rk. (Coronedi sen.) 740.
Gas, Erkennung des einfachen oder zusammengesetzten Charakters aus dem Spektrum (Schuster; Runge) 1112. — einer Quelle in Perchtolsdorf (Bamberger) 660.
— anreicherer (Irwin) 387.
— brenner für Natriumlicht (Přibram) 329. — neuer 330.
büretten mit automatischer Abmessung (Bleier) 1106.
— entwicklungsapparat (Vandenberghe) 73.
— flammen, Verbrennungsprodd. (Punte) 469.
— glühlicht (Bunte) 470. — Leuchten (Westphal) 326. — Oxyde, Chemie (Drossbach) 667.
— maschinen, Betrieb mit Acetylen (Frank) 1098.
Gase, Best. d. Dichte (Moissan u. Gautier) 522. — endothermische, Explosion (Maquenne) 881. — kondensierte, Ausscheidung aus Gasgemengen (Windhausen) 205*. — leuchtende (Bohn) 1110. — Löslichkeit in W. (Perman) 3. 556. 811. — spektroskopische Unters. (Young und Darling) 473. — Theorie (Bakker) 749. — Volumgewichtsbest. (Drossbach) 635.
Gaultherin (Schneegans und Gerock) 134.
Gay-Lussit van San Bernardino County (Hanks) 658.
Gedanit (Helm) 181.
Gefrierpunkt, Erniedrigung verd. wss. Lsgg. von Nichtelektrolyten (Jones) 1148.
Gefrierpunktsgesetz, Ausnahmen (Garelli) 427.
Gelatine, Einw. alkoholischer Natronlauge (Paal und Schilling) 537. — Verdauung mittels Salzlsg. (Dastre u. Floresco) 1163. — Verflüssigung (Dastre und Floresco) 1163.
Gelbbeeren, Bestandteil (Perkin und Geldard) 50. — extrakt, Analyse (Boyer) 326.
Geologie d. Carmelo-Bay (Lawson) 1015. — d. Ossolathales (Traverso) 381.
Geologische Beschaffenheit des Sulitelmagebietes (Sjögren) 1014.
Geraniol, natürlich vorkommendes (Tiemann und Semmler) 781. — in Terpinhydrat (Tiemann und Schmidt) 782.
Geraniumsäure (Tiemann u. Semmler) 782.
Gerbsäure, optisches Verh. (Schiff) 817.
Gerbstoff, Best. im Wein (Vigna) 420.
Gerbstoffe, Extraktion (Parker und Prokter) 578. — numerischer Ausdruck der Farbe (Gray) 200.
Gerichtlich-chemische Praxis (Späth) 625.
Germanium, Vorhandensein in d. Niobium- und Tantal-haltigen Mineralien (v. Chrustschoff) 977.

Gerstenfuttermehl (Liebrich) 688.
Gerstenpflanze, chem. Vorgänge (Cross, Bevan und Smith) 1129.
Gerüche, Zerstörung mit Hilfe d. Elektrizität (Wolpert) 318.
Gesetz, periodisches (Gladstone) 1111.
Gesetze von Boyle, Gay-Lussac, Joule etc., Zusammenhang (Baynes) 1110. — v. Mariotte, Gay-Lussac und Joule II. (Bakker) 148.
Gesteine d. östlichen Zentralalpen (Weinschenk) 249.
Getreide, Aufbewahrung (Balland) 319. — — Ölen (Wolff; Himly) 1167.
Gewebe, Färben und Wasserdichtmachen (Zuurdeeg) 1104*.
Gewebssafttherapie (Poehl) 686.
Gips, Konst. (Potilixin) 1066.
Glas, Strukturveränderung (Pŧiwoznik) 427.
— hähne, Neuerungen (Wolpert) 333.
— sorten, fehlerhafte, Erkennung (Kissling) 844.
Glaubersalz, Schmelzpunktserniedrigung (Löwenherz) 987.
Glaucin (Battandier) 162.
Glaukonit von Hannover-County (Dunnington) 658.
Gleichgewicht im System $HgO—SO_3—H_2O$ (Hoitsema) 748.
Gliadin (Osborne) 50.
Glucosazon, Anwendung zur quantitativen Best. von Dextrose, Lävulose u. Saccharose (Lintner und Gröber) 66.
Glucose, Ammoniakderivat (de Bruyn) 288. — Bestimmung (Gaud) 258. — Kondensation durch Salzsäure (Ost) 594. — Konst. (Marchlewski) 493. — Modifikationen (Tanret) 25. — Reaktionsprod mit Semicarbazid (Herzfeld) 1038. — thermochemische Beziehungen (Berthelot) 26. — Umwandlung (de Bruyn und van Ekenstein) 1119.
— aceton (Fischer) 1038.
— diaceton (Fischer) 41.
Glucosid, neues, dem Amygdalin ähnliches (Fischer) 407.
Glucoside, Konst. (Marchlewski) 493.
Glühlicht (Kemmann) 551. 581.
Glutar-imid (Seldner) 360.
— säuregruppe (Auwers) 18. 19.
— säuren, alkylierte, Anilss. und Anile (Auwers, Oswald und Thorpe) 97.
Glyceride flüchtiger Fettsäuren im Fett d. Milch, Genesis (Pizzi) 834.
Glycerin, Best. in gegorenen Fll. (Laborde) 188; im Wein (Mancuso-Lima u. Sgarlata) 420; im Wein und Bier (Partheil) 848. — Fabrikalion (Lach) 385; (Hill) 1104*. — gasvolumetrische Bestimmung (Gantter) 695. — Wertbest. (Gantter) 696.
Glycerinogerbsäure (Kippenberger) 507.
Glycerose, neue Darst (Fonzes-Diacon) 676.
Glykogen, angeblicher Einfl. der Eiweifskörper (Stärke) 1049. — Bildung im tierischen Organismus (Kaufmann) 933. — Darst. (Huizinga) 309. — d. Lymphe (Dastre) 930. 1127. — transportables (Dastre) 934.
— bildung in der Leber (Miura) 231.
— verbrauch (Seegen) 233; (Schenck) 835.
Glykokoll, Kondensationsprod. mit Benzaldehyd (Erlenmeyer jun.) 762.
Glykolasid (Curtius) 820.
Glykolhydrazid (Curtius) 869.
Glykolsäureester, substituierte (Curtius) 869.
Glykolylaldehyd, Bildung (Fenton) 479. 567.
Glykoside Körper, Isolierung und Best. (Kippenberger) 506.
Glykosurie, alimentäre (Miura) 232.
Glykuronsäure im Harne (Daiber) 309.
Glyoxal, Darst. (Spiegel) 636. — Einw. v. Hydroxylaminchlorhydrat (Miolati) 85.
Glyoxalsäure (Böttinger) 83. 357.
Glyoxylsäureester (v. Pechmann) 761.
Gold von Brád (Franzenau) 659. — Chloride (Rose) 525. — Fällung durch Zinkstaub (Stiebel) 196. — Gewinnung durch den Cyanidprozefs (Kroupa) 1136. — im Kupfer und im Kupferstein (Smith) 576. — Trennung v. Eisen u. Stahl (Warren) 663.
— chlorid, Dissociation (Rose) 478. 566.
— erze, Fortschritte in der Behandlung (Merle) 1019. 1137. — geröstete, Behandlung mit Brom (Lodge) 666.
— erzgänge von Eule 248.
— inquartationsprobe (Pŧiwoznik) 256.
— lagerstätte, Ramjejew'sche (Tschernyscheff) 976.
— legierungen, Schmelzen (Rose) 155. 437.
— seifen des rechten Amurufers (Helmhacker) 249.
Goniometer (Goldschmidt) 940.
Grahamit, Vork. in Texas (Dumble) 657.
Granat (Klein) 454; (Barvif) 456. — in Gesteinen (v. Fedorow) 380.
Granate, Zus. (v. John) 983.
Granatolin, Konst. (Ciamician u. Silber) 162.
Graphit von Ceylon (Moses, Waller, Hinman und Matthew) 658. — aus einem Pegmatit (Moissan) 1013. — Varietäten (Moissan) 1014.
Graphite, steierische (v. John) 983.
Graukalk, Düngewert (Kellner u. Köhler) 687.
Gravimeter z. Kohlensäurebest. (Möller) 74.
Greenockit von der Grube Lüderich (Sonheur) 732.
Grundwasser, eisenhaltiges, Reinigung (Woltering und Sassen) 1166. — freiwillige Eisenausscheidung (Lübbert) 900. — Münchens (Sendtner) 728.

Guajakharz, Prüfung auf Kolophonium (Hirschsohn) 694.
Guajakol (Fritz) 1087. — Krystallform (Beckenkamp) 712. — als lokales Anästhetikum (André) 1054.
— äthylenäther, Darst. (Merck) 1103*.
— carbonsäure, Reduktion (Meyenberg) 292.
Guanidine, Tautomerie (Marckwald) 161.
Guano von Sardinien (Sestini) 421.
Guanolager in Ungarn (Weinwurm) 1129.
Gummi ammoniacum (Lus) 1170. — Unters. d. Zähfl. (Lunge und Zilchert) 504. — der Weine (Nivière u. Hubert) 628.
Gurjunbalsam, neue Rk. (Hirschsohn) 694.
Gufseisen, Analyse (Forestier) 63. — Best. d. As (Stead) 252.

Haare, Färben (Erdmann) 206*.
Hämalbumin (Dahmen) 498.
Hämatogen (Hommel) 498.
Hämatomminsäure (Zopf) 681.
Hämatommsäure (Zopf) 680. 681.
Hämatoxylin als Entwickler (Liesegang) 1140.
Häminprobe (Lewin u. Rosenstein) 909.
Hämo-chromogenkrystalle (Donogany) 683.
— gallol (Tiermann) 498; (Fritz) 1087.
— globin (Grübler) 498. — Krystalle (Donogany) 683. — Lösungen, Löslichkeit v. CO (Hüfner) 308. — Pastillen (Pfeuffer) 498.
Hämol (Tirmann) 498; (Fritz) 1087.
Hahn (Hausdorff) 273.
Halogenalkylene, Verh. gg. Natrium (Otto und Mühle) 17.
Halogene, Best. nach Carius-Volhard (Walker u. Henderson) 412. — Best. in einem Gemenge von Silbersalzen (Gooch und Fairbanks) 413. 576; in organ. Substanzen (Küster) 68. — elektrolytische Best. (Vortmann) 689. 1131.
Halogenverbindungen, aktive (Le Bel) 752. — optisch aktive (Walden) 81.
Harn, Analyse (Meillère) 1132. — Ausscheidung von Caffeïn und Theobromin (Rost) 654. — Best. der Acidität (Lieblein) 834; d. Traubenzuckers (Lohnstein) 952. — Fehlerquelle bei der Unters. auf Traubenzucker (Grigge) 322. — Lösungsbedingungen der Harns. (Smale) 833. — Nachw. von Rheum (Proksch) 65; von Quecksilber (Jolles) 737; von Urobilin (Jolles) 846. — salpetrige Säure im frischen (Richter) 176. — Schwefelbest. (Mohr) 184.
Harne, diabetische, Reduktionserscheinungen gegenüber alkalischer Wismuttartratlsg. (Glan) 694.
Harnsäure, Ausscheidung durch d. Fäces (Weintraud) 54. — Lösungsbedingungen im Harne (Smale) 833. — Synthese (Fischer u. Ach) 1046. — Verh. bei Nephritis (v. Fedor) 797.
Harnsäure-bildung beim Menschen (Weintraud) 310.
— gruppe, schwefelhaltige Verbb. (Fischer und Ach) 1044.
— krystalle, Färbung (Garroo) 52.
Harnsaure Verbb., Ursachen d. Ausfallens aufserhalb u. innerhalb d. menschlichen Körpers (Mordhorst) 795.
Harnsediment (Garrod) 52.
Harnsedimente, mikrochem. Farbenrkk. (Grosz) 176. — Unters. (Pollacci) 60.
Harnstoff, Best. in Blut u. Geweben (Kaufmann) 1090. — Best. in tierischen Organen u. Fll. (Schöndorff) 951. — Darst. (Walker u. Hambly) 441; (Fenton) 442. — Substitutionsderivv. (Dixon) 213. 394.
Harze (Thenius) [669].
Harzöle, sulfonierte (Helmers) 744*.
Harzölkunstfirnis (Heller) 853.
Harzprodukte, Ankauf (Klimont) 850.
Harzseifen, harte (Klimsch) 1142*.
Hausfilter, neues (Bertrand) 556.
Hausmannit (Flink) 941.
Hausschwamm, hygienische Bedeutung (Gotschlich) 902.
Haut, Erkrankungen (Woda) 453. — Wasserdampfabgabe (Muttall) 56.
Hefe, der Autodigestion entstehende Zucker (Salkowski) 870. — nach Effront in Flufss. akklimatisierte (Cluss) 192. — neues Enzym (Bau) 1049. — Prüfung auf Brauchbarkeit (Brabant) 581.
— art, pathogene (Fermi und Aruch) 164.
— glykase (Lintner und Kröber) 163.
— pilze an den Trauben (Eckenroth und Heimann) 875.
Hefen, Enzyme (Fischer u. Lindner) 1048. — Frohberg und Saaz (Prior) 580. — reine, Reduktionskraft (Nastukoff) 1049.
— glucase (Bau) 1049.
Heidelbeersaft, chem. Charakteristik und Gärungsprodd. (Nacken) 1084.
Heilserum (Pawlowsky und Gladin) 937.
Helenin (Bredt und Posth) 48.
Heliochromie, Theorie (Liesegang) 1141.
Helium (Brauner) 150; (Runge u. Paschen) 209. — als Bestandteil gewisser Mineralien (Ramsay, Collie u. Travers) 455. — Dichte (Clève) 149. — irdisches (Runge) 282. — Natur (Hill) 1112. — in d. Quellengasen von Wildbad (Kayser) 589. — Refraktion u. Zähigkeit (Rayleigh) 1112. — solares und irdisches (Huggins) 282. — Spektrum (Runge und Paschen) 462. 885; (Huggins) 462; (Crookes) 589. — Stellung (Wilde) 1065. — Verbind. mit Magnesium (Troost u. Ouvrard) 711. — Vork. in Mineralwässern (Bouchard) 710.
— linie D_3, Wellenlänge (Palmer) 1145.
Hemiacetale (Jackson und Grindley) 923.
Hentriacontan (Kromer) 851.

Heptacosan (Kromer) 851.
Heptanpentoldisäuren (Fischer) 1038.
Heptyltoluol (Kipping und Russell) 38.
Herderit, Krystallform (Penfield) 614.
Hermes trismegistor, der letzte Schüler (Bolton) 1027.
Hessonit (Hobbs) 611.
Heteroxanthin (Bondzyński u. Gottlieb) 55.
Heulandit (Eakins und Stokes) 1013.
Hexa-chlorketopenten (Zincke) 526.
— hydrobenzoës., Darst. (Einhorn) 743*.
— methylen (Zelinsky) 32.
— methylenamin (Delépine) 32. 33.
— methylenreihe, synthetische Verss. (Zelinsky und Rudewitsch) 86.
— methylentetramin (Duden und Scharff) 1041.
— methylentetramin, Konst. (Duden und Scharff) 1039.
— methylentetramin, therapeutische Anw. (Nicolaier) 902.
— naphton, Isomere (Markownikoff und Konovalow) 82.
— oxyanthrachinon, Darst. (Farbwerke) 701*.
Hexenon (Barbier und Bouveault) 158.
Hexyl-allylcarbinol, KW-stoff (Fournier) 890.
— amin, normales (Van Erp) 29.
— hydrid aus Mannit (Wanklyn) 566.
Hexylen aus Mannit (Wanklyn) 566.
Hiphonit (Platania) 942.
Hippenyl-äthylurethan (Curtius) 868.
— benzoylsemicarbazid (Curtius) 868.
— carbanil (Curtius) 868.
Hippenylurethan (Curtius) 868.
Hippuranilid (Curtius) 867.
Hippuro-flavin (Rügheimer) 643.
— flavinanilid (Rügheimer) 644.
— flavindimethylanilid (Rügheimer) 645.
— flavindiphenol (Rügheimer) 645.
— flavinoxylid (Rügheimer) 645.
— flavintoluid (Rügheimer) 645.
Hippur-säure, Hydrazid u. Azid (Curtius) 866.
— toluidid (Curtius) 867.
— toluylendiamid (Curtius) 867.
Hippuryl-benzalhydrazin (Curtius) 867.
— phenylhydrazin (Curtius) 867.
Hirschtalg (Beckurts und Oelze) 832.
Hitzesammler (Peters und Rost) 74.
Hochofengase (Bayer) 69.
Hochofenprodukte (Bayer) 69.
Höferit (Katzer) 379.
Holzkonservierungspräparate (L.) 200.
Homo-benzenylazoximthiocarbinol (Krümmel) 773.
— benzenylhydrazoximamidohomobenzyliden (Krümmel) 773.
— coniinjodkadmium, Krystallform (Fock) 592.
— phtalsäure (Bamberger u. Lodter) 822.
— piperonyloxamsäure (Angeli u. Rimini) 965.
Homo-terpenylsäure (Tiemann u. Schmidt) 446.
Honig (Utescher) 238.
Hornblende, neue, vom Ätna (Platania) 942.
Humit, Zus. (Penfield und Howe) 614.
— gruppe, chem. Zus. (Sjögren und Manzelius) 1174.
Humulen, Derivv. (Chapman) 494. 569.
Hundswut, siehe: Wut.
Hydrastin, Best. (Linde) 188.
Hydrastinin (Fritz) 1087.
Hydrate, Existenz in Lsg. (Perman) 6.
Hydrazide ein- und zweibasischer Säuren der Fettreihe (Curtius) 869. — organ. Säuren (Curtius) 819. 865. 866.
Hydrazin, Darst. (Duden) 69*.
Hydrazin-hydrat (de Bruyn) 288. — Darst. (de Bruyn) 288.
— oxalyl (Curtius) 820.
— sulfat, Krystallform (Fock) 588.
Hydrazine, Umlagerung in p-Diamine (Thiele und Wheeler) 398.
Hydraziphenylmethan (Curtius u. Quedenfeldt) 1080.
Hydrazodimethylendimalonsäure (Ruhemann und Orton) 919.
Hydro-akridin (Fischer) 112.
— alantolakton (Bredt und Posth) 49.
— alantolsäure (Bredt und Posth) 49.
— aposafranin (Kehrmann, Tikhovinsky und Führer) 487.
— bromdihydrocarvon (Baeyer) 402.
— carveol (Wallach und Herbig) 568.
— carvon (Wallach) 721.
— chinon, Darst. (Chem. Fabrik auf Aktien) 70*. — Kaliumderivv. (Astre) 567.
— chinoncarbonsäure, Darst. (Chem. Fabr. auf Aktien) 327*.
— chinondiantipyrin (Patein u. Dufan) 963.
— chinondikohlensäuremethylester (Syniewski) 762.
— chlorapocinchonin (v. Konek) 778.
— chlorcinchonin (v. Konek) 778.
— mellithsäuren, Esterbildg. (Van Loon) 48.
Hydroxy-camphocarbonsäure (Haller) 217.
— camphoronsäure (Béhal) 447.
— ketoesanolon (Anderlini) 861.
— lapachol (Rennie) 537.
— lapachon (Rennie) 537.
Hydroxyl-aminisobuttersäure (Werner und Bial) 297.
Hypnoacetin (Vignolo) 242.

Identitätsreaktionen (Fritz) 798. 1086.
Idit (Fischer und Fay) 759.
Idonsäure (Fischer und Fay) 759.
Idose (Fischer und Fay) 759.
Idozuckersäure (Fischer und Fay) 759.
Ilmenit, Pseudomorphosen nach Perowskit (Jeremejeff) 1011.
Imido-äther, aus Blaus. (Pinner) 1043.
— benzoylbenzylcyanid (v. Meyer) 528.

Imido-dicarbonsäure, geschwefelte Abkömmlinge (Fromm) 765.
— dicarbonsäuretrithiodibenzylester (Fromm u. Junius) 110.
— formylcyanid (Nef) 639.
— kohlensäureäther (Nef) 597; (Hantzsch u. Mai) 1043.
— oxaläther (Nef) 597.
Inden (Marckwald) 444. — Einw. von salpetriger Säure (Dennstedt u. Ahrens) 113.
— nitrosit (Dennstedt u. Ahrens) 113.
Indigo, Bildg. (Engler u. Dorant) 967. — Darst. aus Äthylendianthranils. (Fränkel u. Spiro) 605. 1101*.
— synthesen (Löster) 894.
Indigotin, Best. (Schneider) 506. — rote Isomere (Schunck u. Marchlewski) 1081.
Indikan im Harne (Daiber) 309.
Indikatoren, Unters. (Kehler) 1090.
Indol aus o-Diamidostilben (Thiele und Dimroth) 298.
Indophenol des Isopropylphenols (Bayrac) 1152. — d. α-Methyläthylphenols (Bayrac) 892.
Indoxylschwefelsäure im Harne (Daiber) 309.
Induktionsgesetze, Ableitung auf energetischem Wege (Ebert) 1111.
Induline (Ehrmann) 519. — Beziehungen zu den Safraninen (Kehrmann, Tikhvinsky und Fühner) 486; (Fischer und Hepp) 714.
Indulingruppe (Fischer u. Hepp) 218.
Industrie, chem., Jahresrundschau (Bender) [388].
Intensität, chem. (Helm) [854].
Invertin (Bau) 1049.
Invertzucker, Best. (Komers u. Petziwal) 66. — Best. nach Fehling-Soxhlet (Borntträger) 740.
Ion, Farbe (Lea) 276.
Ione, Farbenbeziehungen (Lea) 6.
Ionen, Färbung (Magnanini) 882. — Farbe ders. als Funktion der Atomgewichte (Thomsen) 884.
Ionon, Nachw. (Tiemann u. Krüger) 494.
— bromphenylhydrazon (Tiemann u. Krüger) 494.
— semicarbazon (Tiemann u. Krüger) 494.
Iridiumkaliumnitrit (Joly u. Leidié) 211.
Iron, Nachw. (Tiemann u. Krüger) 494.
Ironsemicarbazon (Tiemann u. Krüger) 494.
Isatin, Derivv. (Schunck u. Marchlewski) 1081.
Isatomonohydrophenazin (Schunck und Marchlewski) 1081.
Iso-aminocampher (Tiemann) 786.
— amylsuccinimid (Miolati u. Longo) 86.
— borneol, Krystallform (Hobbs) 299.
— butylallylcarbinol, KW-stoff (Fournier) 890.
— butylanhydrodibenzylacetessigs. (Japp und Lander) 533.
— butylharnstoff (Dixon) 213.
Iso-butylnitramin (Van Erp) 29.
— butylurethan (Van Erp) 29.
— butyrtoluid (v. Niementowski) 300.
— camphersäure (Aschan) 969.
— campholsäure (Guerbet) 584.
— camphoransäure (Tiemann u. Semmler) 120.
— chinolin (Claus und Gutzeit) 301. — Alkylrhodanate, Darst. (Edinger) 204*. — Sulfonss. (Claus u. Seelemann) 300.
— chinoline, substituierte (Fritsch) 132.
— chinolinreihe, Synthesen (Fritsch) 131.
— cumarincarbonsäure (Bamberger) 869.
— cyan (Nef) 595. 637.
— diazohydrate (Bamberger) 99.
— dihydrocarbolutidinsäureester (Schiff u. Prosio) 895.
— diphenyloxäthylamin (Erlenmeyer jr.) 762.
— dithiobiazolone (Busch) 1125.
— eugenol, Derivv. (Hell und Portmann) 774.
— eugenolessigsäure (Gassmann u. Krafft) 773.
— euxanthondiäthyläther (Perkin) 926.
— heptenlakton (Fittig u. Wolff) 1085.
— maltose (Lintner) 85. 439; (Fischer) 314; (Brown u. Morris; Ling u. Baker) 438. 567; (Ost) 593; (Ullrich) 594; (Jalowetz) 1120.
— morphie von Nitraten, Chloraten, Bromaten (Jodaten) zweiwertiger Elemente (Traube) 587.
— nitramine, Konst. (Traube) 720.
— nitraminsäuren (Traube) 481.
— nitrosoacetessigester (Jovitschitsch) 82.
— nitrosoacetessigester, Darst. (Jovitschitsch) 1122.
— nitrosoacetessigester, Einw. von salzs. Hydroxylamin (Jovitschitsch) 1121.
— nitrosoaceton, Einw. von salzs. Hydroxylamin (Jovitschitsch) 1120.
— nitrosocyanacetophenon (v. Meyer) 528.
— nitrosoketone, Konst. (Kalischer) 393; (Oddo) 775. 870.
— nitrosophenylpyrazolon (v. Rothenburg) 289.
— nitrosoverbindungen, Affinitätsgrößen (Trübsbach) 31.
— phtalsäuredianilid (Haller) 217.
— propylallylcarbinol, KW-stoff (Fournier) 891.
— propylbenzochinon (Bayrac) 1153.
— propylglutolaktonsäure (Fittig u. Wolff) 1034. 1035.
— propylglutolaktonsäureamid (Fittig und Wolff) 1035.
— propylisobutylakrolein, Kondensation mit Aceton (Barbier u. Bouveault) 286.
— propylisocampholsäureäther (Guerbet) 535.
— propyloxychinazolin (v. Niementowski) 300.

Iso-propyloxytoluchinazolin (v. Niementowski) 300.
— propylphenol, Darst. (Bayrac) 1152.
— propylpiperinsäure (Scholtz) 135.
— propylschwefelsäure (Spiegel) 636.
— propylsuccinimid (Miolati u. Longo) 86.
— pyrazin (Rügheimer) 643.
— rosinduline (Fischer und Hepp) 221.
— thujon (Wallach u. Scharfenberg) 116; — (Wallach) 721.
— thujonoxim (Wallach u. Scharfenberg) 115.
— valeraldehyd, Kondensation (Tiemann u. Krüger) 780. — Kondensationsprodd. (Kohn) 479.
— zimmtsäure (Erlenmeyer) 647.
Isosmotische Konzentrationen (Hedin) 147; (Köppe) 563.
Itakonsäure (Krafft und Dyes) 1031.

Jadeït von Burma (Meyer) 984.
Jalapenharz, Best. in Arzneien (Späth) 625.
Jalapin (Kromer) 228.
Jalapinolsäure (Kromer) 495.
Jalapinsäure (Kromer) 495.
Jauche, Stickstoffverluste (Burri, Herfeldt u. Stutzer) 373.
Jod, Best. in organ. Substanzen (Schuyten) 250. — Fixierung durch die Kartoffelstärke (Rouvier) 26. — Nachw. in organ. Verbb. (Raikow) 184.
Jodmetalle, Einw. d. Lichtes (Berridge) 887.
Jod-methandisulfonsäure (v. Pechmann und Manck) 1043.
— phenylcysteïn (Baumann und Schmitz) 144.
— phenyldimethylpyrazolon(Schuyten)922.
— phenylmerkaptan (Baumann u. Schmitz) 144.
— phenylmerkaptursäure (Baumann und Schmitz) 143.
— wasserstoff, Rk. mit Wasserstoffsuperoxyd (Noyes) 989.
— watte (Soulard) 1053.
Jodoform, desinfizierende Wirkung (Shirmunsky) 798.
Jodoformin (Eichengrün) 454; (Konteschweller) 1171.
Jodol (Fritz) 1087.
Jodoniumbasen aus o-Jodtoluol (Heilbronner) 483.
Jodosobenzol, salpetersaures, Krystallform (Beckenkamp) 712.
Jodospongin (Hundeshagen) 570.

Kadmium, Trennung v. Kupfer (Cushman) 64. 506.
— dichromat (Schulze) 887.
— phenyldimethylhydrazolonjodid (Schuyten) 642.
Kältemischungen (Villard u. Jarry) 282.
Käse, englische, Zus. (Chattaway, Pearman u. Moor) 466. — Limburger, Fettgehalt (Herz) 1006.
— bereitung, italienische (Bochicchio) 851.
Kaffee, gerösteter, Beschwerungs- u. Konservierungsmittel (Stutzer) 544. — verfälschter (Pearman u. Moor) 574.
— bohnen, Gehalt an Fett, Zucker und Kaffeegerbs. (Herfeldt und Stutzer) 573.
— fett (Späth) 624.
Kafilldesinfektor (Rietschel u. Henneberg) 498.
Kainit von Aussee (v. John) 983.
Kairolin (Ladenburg) 131.
Kalifunde bei Arnstadt 732.
Kalium, Best. (Kreider) 280. 563; als Kaliumplatinchlorid (Winton) 63. — chlorsaures, Fabrikation (Bayer) 665. — Fluorsalze und Fluoroxysalze (Marchetti) 524. 711. — volumetrische Best. (de Koninck) 186.
— amid (Hugot) 524.
— amidochromat, Krystallform (Fock) 588.
— antimonyltartrat (Kahlenberg) 705.
— boryltartrat (Kahlenberg) 705.
— bromat, Krystallform (Traube) 709.
— chlorat, Darst. (Bayer) 806*. — Vergiftung (Brandenburg) 685.
— chromat, Verh. gegen Aluminiumsulfat (Gadamer) 1067.
— cyanat, Nachw. kleiner Mengen (Schneider) 415.
— cyanid, Einw. von SO_2 (v. Pechmann und Manck) 1042.
— cyanurate, Lösungs- u. Bildungswärme (Lemoult) 708.
— ferrat (Moeser) 960.
— metaselenoarseniat (Clever und Muthmann) 958.
— nitrososulfat (Divers und Haga) 12.
— oxyselenoarseniat (Clever und Muthmann) 958.
— manganat, Verh. zu arseniger Säure (Vanino) 692.
— phosphid (Hugot) 524.
— platinchlorid, Reduktion (Sonstadt) 859.
— sulfoselenoarseniat (Clever und Muthmann) 958.
— tetroxalat als Urtitersubstanz (Borträger) 691.
— toluolthiosulfonat, Krystallform (Brugnatelli) 750.
Kalk, Ausscheidung und Resorption (Rey) 55. — Best. im W. (Jolles) 617.
— resorption vom Darme (Rey) 837.
— salze, Best. mittels Seifenlsg. (Bloch) 186.
— spat von Elsafs-Lothringen (Stöber) 1012. — Krystallformen (Sansoni) 656. — Krystalle (Vater) 939.
— wasser, Anw. zur Titrierung (Holm) 669.
Kalomelelektrode, Konstanz (Coggeshall) 145.
Kalorimeter, Junker'sches (Nutall) 199.

Kalorimetrische Unterss. (Stohmann) 347.
Kantensymbole im hexagonalen Systeme (Brandão) 656.
Kapillarelektrische Erscheinungen (Luggin) 4.
Kapillarität, thermodynamische Theorie (Sutherland) 557.
Karminborat, Darst. und Anw. (Radaïs) 691.
Kartoffelpflanze, Nährstoffaufnahme (Hecke) 688.
Kataplеït von Grönland (Flink) 615.
Katechin (Perkin u. Pate) 406.
Kathodenstrahlen (Wiedemann) 478.
Katschkawalj (Zega u. Bajić) 1167.
Kautschuk (Henriques) 1178. — Vulkanisierung (Weber) 266.
Keimung (Schlösing fils) 230.
Kentrolith (Flink; Nordenskjöld) 942.
Kermesbeere, Farbstoff (Hilger und Mai) 1083; (Heise) 606.
Kermesschildlausfarbstoffe (Heise) 606.
Kerosin, fraktionierte Dest. (Wanklyn u. Cooper) 551. — russisches (Wanklyn u. Cooper) 355.
Ketomethylisoxazolon, Phenylhydrazon (Schiff) 1118.
Ketoside (Fischer) 40.
Ketotetrahydronaphtalin (Bamberger und Lodter) 823.
Ketoxime, Einwrkg. von Stickstofftetroxyd (Scholl u. Born) 85.
Keton aus Isosafrol (Wallach und Pond) 1154. — aus Methylisoeugenol (Wallach u. Pond) 1154.
Ketone (Limpricht) 395. — Kondensation mit Aldehyden (Barbier und Bouveault) 158. — Kondensation mit Estern (Stobbe) 24. — latente Verdampfungswärme (Louguinine) 991. — aus Propenylverbbb. (Wallach und Pond) 1153. — Umwandlung in Diketone (Fileti u. Ponzio) 24; in α-Diketone (Claisen) 357.
Keton-ester, Verbrennungswärme (Guinchant) 587.
— säure, neue (Burcker) 1082.
— säureäther, äthylierter, Darst. (Farbwerke) 69*.
— säureester, Leitfähigkeit (Guinchant) 75.
Kieselsäure, lösliche, Trennung von der quarzartigen (Michaëlis) 1132. — Reduktion durch Aluminium (Vigouroux) 12. — Red. durch Kohle (Moissan) 283. 1066. — Schmelzen (Berthelot) 477. — Trennung der löslichen, verbindungsfähigen und hydraulischen von der quarzartigen (Michaelis) 662.
Kieslagerstätten vom Typus Röros (Vogt) 974.
Kindermilch, Darst. (Backhaus) 729.
Kinetometer (Pringsheim) 559.
Klebstoffe, Darst. aus Hornsubstanzen (Mitscherlich) 1104*.
Kleider, Wärmeleitungsvermögen (Rubner) 1003.
Kleidung, Wärmeleitungsvermögen (Rubner) 1004.
Klinochlor (Klein) 455. — Pseupomorphosen nach Epidot (v. Jeremejeff) 1011.
Klinohumit, Zus. (Penfield u. Howe) 614.
Knochen, wilder und zahmer Kaninchen, Zus. (Weiske) 833.
— bildung (Chabrié) 233.
— brüchigkeit (Kellner, Kohler u. Barnstein) 688.
— kohle, Entkohlung (Horne) 324. — Wiederbelebung (Lux) 807*.
— mehl, entleimtes, Gehalt an citratlösl. Phosphors. (Antz) 974.
Knöllchenbakterien der Leguminosen (Salfeld) 1130.
Koagulation (Pickering) 235.
Kobalt, Nachw. (Ilinski) 662. — Trennung von Wismut (Jannasch und Kammerer) 254; (Jannasch u. Rose) 546.
Körperarbeit (Munk) 310.
Kohle, Verwandlung in Graphit (Street) 850.
— hydrate, Best. in Milch (Blyth) 465. — Einw. verd. Alkalien (de Bruyn) 1119. — komplexe, Oxydation (de Chalmot) 358. — Physiologie (Pavy) 685. — stereochemische Formeln (de Bruyn) 812.
— verfahren, neues (Glock & Co.) 197.
Kohlenoxyd, Nachw. im Blut (Schulz) 1060.
Kohlens., Best. (Vandenberghe) 73; (Möller) 74. — Fällung und gewichtsanalytische Best. (Gooch und Phelps) 577. — feste (Villard u. Jarry) 282; Darst. (Hergt) 11. — Gewinnung aus Dolomit (Latsche) 1051. — Reduktion (Lieben) 12.
— diäthylester, latente Verdampfungswärme (Louguinine) 991.
— dimethylester, latente Verdampfungswärme (Louguinine) 991.
Kohlenstoff, Atomgew. (Wanklyn) 886. — Best. in Eisen (Peipers) 803; in Eisen u. Stahl (Peters u. Rost) 73.
— atom, zweiwertiges (Nef) 595. 637.
Kohlenunters. (Grittner) 259.
Kohlenwasserstoffe, aromatische, Synthese (Barbier u. Bouveault) 286. — aromatische, Synthesen (Radziewanowski) 37. — flüssige, Verhütung der Selbstentzündung (Richter) 1023*. — Identifizierung (Crismer) 1059. — inaktive (Wanklyn u. Cooper) 17. — nitrierende Wrkg. d. Salpeters. (Konowalow) 760. — Thermochemie (Berthelot) 476.
Kohlenwasserstoffgasflammen, Ursache des Leuchtens (Lewes) 668.
Kokosnufsschalea (de Haas u. Tollens) 359.
Kolibri (Stellwaag) 468.
— butyrometer (Krüger) 419.
Kolloide, synthetische (Pickering) 235.
Kolophonium, Nachw. im Guajakharz und im Tolubalsam (Hirschsohn) 694.

Kompensationsdensimeter (Pizzi) 953.
Kondensation von Gemischen von Äthan u. Stickoxydul (Kuenen) 77.
Konditorwaren, Färben mit Bleichromat (Vaudin) 1006.
Konserven (Hefelmann) 1166.
Konsistenzmesser (Weifs) 553.
Konversation, Brockhaus [631].
Kordierit (Katzer) 379.
Korkbohrschärfer (Peters u. Rost) 1026.
Kornwürze, Nordhäuser (Polenske) 548.
Korund, künstl. Darst. aus Silikatschmelzen (Morozewicz) 800. — pyrogener (Lagorio) 801.
Kosotoxin (Handmann) 654.
Kräfte, zwischen kleinen, festen Teilchen, die in Fll. eingetaucht sind (Bliss) 340.
Kresol, Darst. (Kalle & Co.) 327*. — Wertbest. (Schneider) 1055.
— disazotoluol (Heber, Henrich u. Schwarz) 769.
Kritische Erscheinungen von Gemischen von Äthan u. Stickoxydul (Kuenen) 77.
Kryohydrate (Roloff) 344.
Kryoskopie mit Bromoform (Ampola und Manuelli) 77.
Kryoskopische Beziehungen verdünnter Lsgg. von Rohrzucker und Äthylalkohol (Jones) 881.
Kryoskopisches Verhalten von Substanzen von ähnlicher Konst. wie das Lösungsmittel (Paternò) 77; (Garelli) 427.
Krystall, Definition des Begriffes (Retgers) 938.
Krystalle, fliefsendweiche (Lehmann) 988. — optische Anomalien (Ben Saude; Brauns) 501. — Symmetrie (Viola) 655.
Krystallisation, Lichterscheinungen (Bandrowski) 341.
Krystallmolekül, Best. der Gröfse (Fock) 1146.
Krystallographie, geometr. Ausgleichungsmethode (Viola) 610. — Grundgesetz (v. Fedorow) 610.
Krystallographische Unterss. (Fock) 588. 591; (Schmidt) 655; (Beckenkamp) 712. — Mitteilungen (Traube) 709. — Symbolik im hexagonalen Systeme (de Souza-Brandão) 940.
Krystall-platten, Apparat zum Schneiden, Schleifen und Polieren (Tutton) 938.
— struktur, Theorie (v. Fedorow) 800.
— wasser (Salzer) 747. — Dampfdruck (Müller-Erzbach) 557.
Kühlapparat (Ulsch) 575.
Kühler, Liebig'scher, zum Abdestillieren und als Rückflufskühler (Van Rijn) 556. — Modifikation (Michaelis) 1108.
Küpenfarbstoff, braunschwarzer, aus Anthrachryson, Darst. (Farbwerke, vorm. Meister Lucius & Brüning) 1184*.
Kürbisöl (Schattenfroh) 228.
Kugelgranit (Bäckström) 943.
Kuhmilch, Feststellung der mittleren Zus. (Piccardi) 421. — sterilisierte, als Nahrungsmittel (Blasius und Beckurts) 731. — Zahl und Gröfse der Fettkügelchen (Pankowski) 377. — Zus. im Verlaufe der Laktationsperiode (Mäder) 468.
Kulturpflanzen, Düngerbedürfnis (Liebscher) 373.
Kunst-düngemittel, Untersuchungsmethoden (v. Grueber) 695.
— honig (Utescher) 238.
— wäscherei (Joclet) [670].
Kupfer, Best. kleiner Mengen in organ. Substanzen (Lehmann) 541; durch Natriumhyposulfat (Nissenson u. Neumann) 735. — Einw. der Halogenverbb. des Phosphors (Granger) 889. — Einw. der Salze. (Engel) 995. — elektrolytische Niederschlagung (Soc. de Cuivres de France) 701*. — hygienische Studien (Lehmann) 541. 542. — Jodidprobe (Low) 64. — Probieren am Obernsee (Heath) 417. — spezifische Wärme (Bartoli und Stracciati) 274. — Trennung v. Antimon (Jannasch und Rose) 547; von Arsen (Jannasch u. Schmitt) 414; v. Kadmium (Cushman) 64. 506; von Zinn (Jannasch und Schmitt) 415; (Jannasch und Rose) 547. — Vork. in Westidaho (Packard) 944.
— Aluminiumlegierungen (Le Chatelier) 17.
— chromat (Schulze) 887.
— cyanid (Straus) 153; (Varet) 1039.
— dichromat (Schulze) 887.
— erze, Best. d. S (Keller u. Maas) 412.
— ferrocyanid (Rauter) 152.
— glanzzwilling von Bristol (Kaiser) 1009.
— kies von der Grube Victorio (Souheur) 732.
— lasurgruben bei Wallerfangen (Jensch) 67.
— oxydul, geeignetste Wägungsform bei der Zuckerbest. (Hefelmann) 1091.
— salze, Analyse (Sostegni) 417.
— vergiftung (Doremus) 793.
— zinklegierungen (Charpy) 995.
Kwafs (Kobert) 240.
Kynurensäure, Bildg. im Organismus (Hasser) 655.

Laboratoriumsapparate (Vandenberghe; Peters und Rost) 73; (Peters und Rost) 1026.
Lävulose (Raymann u. Šulc) 593. — Furfurolderiv. (Kiermayer) 214.
Lakkase, Nachw. in d. Pflanzen (Bertrand) 496.
Laktase des Dünndarmes (Röhmann und Lappe) 998.
Laktobutyrometer (Longi) 663.
Laktose, Ammoniakderiv. (de Bruyn und van Lent) 1118.

Laktylderivate des Methylanilins, Äthylanilins, p-Anisidins und p-Phenetidins, Darst. (Chemische Fabrik vorm. Goldenberg etc.) 328*.
Laktylphenylhydrazid (de (Vries) 1156.
Lampen (Schmelck) 198.
Lamprite (Lemberg) 612.
Lamprostibian von der Sjögrube (Igelström) 458.
Lanthancarbid (Petterson) 960.
Lauronolsäure, Konst. (Mahla und Tiemann) 786.
Lava pahoehoe (de Lorenzo) 616.
Lavendol (Tiemann u. Semmler) 782.
Leadhillit, Pseudomorphosen von Granby (Foote) 610.
Leberthran, Konstante (Parry u. Sage) 798.
Leder, Best. d. freien Schwefels. (Jean) 421.
— fette, Unters. (Schmitz-Dumont) 189. 190.
Ledum, ätherisches Öl (Trapp) 790. 1083.
Legierung, goldartige 155. — Darstellung (Moissan) 704*. — Nachweis von Arsen (de Koningh) 1132.
Leguminosen, Knöllchenbakterien (Salfeld) 1130.
Lehrbuch der chem. Technologie (Medicus) [669]. — kurzes, d. Chemie (Steinhardt) [631]. — der organ. Chemie (Bernthsen) [551].
Leim, Zus. (Fahrion) 827.
Leimgebende Substanzen, Einw. alkohol. Natronlauge (Fahrion) 227. — Zus. (Fahrion) 827.
Leinöl, Jodzahl (Katz) 463.
— firnis, Jodzahl (Katz) 463.
Leinsamenkuchen, Ölbest. (Paton) 259.
Leitfähigkeit, Best. (Baur) 1020. — in der Nähe der kritischen Temperatur (Bartoli) 6. — einiger β-Ketonsäureester (Guinchant) 75. — der Lagg. einiger Salze in Aceton (v. Laszczynski) 3. — v. Lagg., Einfluſs des Druckes (Tammann) 748. — von Salzlagg. (von Laszczynski) 556. — des Palladiumwasserstoffes (Krakau) 749.
Leitungswässer, Londoner (Young) 463.
Leucht-erdöl, Verschlechterung (Kissling) 667. 912; (Schweitzer) 1180.
— gas, Benzolcarburation (Bueb) 1181. — Berliner, Heizwert (Nuttall) 199. — Carburierung mit Benzol (Schilling) 469. — Lichtentwickelung (Wedding) 198. — schwefelhaltiges, Verbrennungsprodukte (Dennstedt u. Ahrens) 198.
— öle (Schmulck) 198.
Leucosin (Osborne) 50.
Leukanilin (Miolati) 490.
Leuko-basen der Triphenyl-, bezw. Diphenylnaphtylmethanreihe, Darst. aus Auramin (Sandoz & Co.) 704*.
— nitrosocampholenolid (Béhal u. Blaise) 490.
Leukosin (Osborne) 307.
Lherzolith, pyrenäischer (Lacroix) 380. 975.
Licareol (Tiemann u. Semmler) 782.
Lignocellulosen (Hancock und Dahl) 358. 439. — Einw. von Salpeters. (Baly und (Chorley) 27.
Lignosulfit (Löwenthon) 409.
Limettöl (Gildemeister) 139.
Limonen, Abbau (Tiemann u. Semmler) 783.
— monochlorhydrat (Semmler) 788.
— nitrosochloride (Wallach) 118.
Limonetrit (Tiemann u. Semmler) 784.
Limonit (Katzer) 378.
Linaloeöl (Barbier u. Bouveault) 406.
Linalool (Gildemeister) 139. — natürlich vorkommendes (Tiemann und Semmler) 781. — in Terpinhydrat (Tiemann und Schmidt) 782.
Lindesit (Igelström) 733.
Linienspektrum, Interpretation (Stoney) 1145.
Liquor ammonii caustici, Nachw. u. Best. von Empyreuma 804.
— ferri albuminati (de Groot) 499.
Lithionglimmer (Clarke) 1174.
Lithiophilit (Penfield u. Pratt) 1173.
Lithium, Abscheidung (Borchers) 13.
— amidochromat, Krystallform (Fock) 588.
— chlorchromat, Krystallform (Fock) 588.
— cuproferrocyanid (Messner) 351.
— cupriferrocyanid (Messner) 351.
— cyanid (Varet) 1039.
— nitrat (Waddell) 1029.
Locheisenschärfer (Peters u. Rost) 1026.
Löslichkeit einiger organ. Verbindungen in Schwefelkohlenstoff (Arctowski) 426. — einiger Stoffe in Gemischen von W. u. A. (Bodländer) 5. — überschmolzener Fll. (Bruner) 344.
Löslichkeits-änderungen, Formeln (van Laar) 1147.
— erhöhung, molekulare (Goldschmidt) 146.
Lösungen, Abhängigkeit der Volume vom Druck (Tammann) 706. — Absorption durch feste Stoffe (van Bemmelen) 1147. — Eigenschaften (Pickering) 1029. — Erstarren bei konstanter Temperatur (Colson) 5. — feste (Ciamician u. Garelli) 149. 987.
Lösungs-temperaturen, kritische (Crismer) 1059.
— wärme, Berechnung (Jahn) 563; aus d. Löslichkeit (Van Laar) 563. — Formel (Van Laar) 1147.
Luft, fl., Absorptionsspektrum (Liveing u. Dewar) 462. — in der eine Kerze bis zum Erlöschen gebrannt hat, Atembarkeit (Clowes) 983. — relative Feuchtigkeit (Nutall) 56.
— bad von Asbest (Cerhez) 953.
— pumpe für Fuſsbetrieb (Leiss) 425.
Lunnit (v. Jeremejeff) 1009.
Lupine, schwarzsamige sibirische (Schulze) 1129.

Lupinus albus, Alkaloid (Soldaini) 162.
Luteokobalthydroxylamin, salzsaures, Krystallform (Fock) 588.
Luteolin (Perkin u. Pate) 406.
Lymphcysten (v. Zeyneck) 175.
Lymphe (Dastre) 230. — Glykogen (Dastre) 1127.

Maclurin (Perkin u. Pate) 406. — Derivv. (Bedford u. Perkin) 828. — Konst. (Ciamician u. Silber) 304.
Magdalarot (Fischer u. Hepp) 222.
Magen, Ausscheidung körperfremder Stoffe (Bongers) 231. — Nachw. der Milchs. (Strauss) 845.
— saft, Salzsäuregehalt bei Chlorose (Osswald) 795. — Vork. von Sulfocyansäure (Nencki) 144.
Magnesia usta (Kippenberger) 1051.
Magnesium, Doppelsulfide, Darst. (Jaennigen) 205*.
— amalgam als Reduktionsmittel (Fleck u. Bassett) 1073.
— carbonat, Best. im Boden (Mauzelius u. Vesterberg) 1131. — Einw. wasserlösl. Salze (Kippenberger) 1051.
— cyanid (Varet) 1039.
— licht 1181.
— silbernitrit (Spiegel) 636.
Magneteisen, Pseudomorphosen nach Perowskit (v. Jeremejeff) 1011.
Magnetostibian von der Sjögrube (Igelström) 614.
Maleïnsäure (Krafft u. Dyes) 1031.
Malonazid (Curtius) 820.
Malonessigester, Alkylierung (Bischoff) 1116.
Malonester, Kondensation mit Aceton (Auwers) 24.
— säurereihe, Unterss. (Ruhemann u. Orton) 918.
Maltase (Bourquelot) 649.
Maltosamin (de Bruyn u. van Lent) 1118.
Maltose, alkoholische Gärung (Bourquelot) 649. — Best (Kusserow) 258. — Drehungsvermögen (Ost) 891. — gravimetrische Best. (Glendinning) 950.
Malz, diastatische Kraft (Lott u. Hudson) 1100. — Enzym (Kröber) 1021. — Löslichkeit d. wirksamen Substanz (Effront) 697.
— analyse (Weinwurm) 271.
— aufgufs, Veränderungen (Effront) 697.
— fabriken (Weinwurm) 261.
Mandel-nitrilglucosid (Fischer) 407.
— säure, Kondensation mit Phenolen (Bistrzycki u. Flatau) 46.
Mangan, elektrolytische Best. (Engels) 188. — Trennung v. Quecksilber (Jannasch u. v. Cloedt) 64. — Trennung v. Silber (Jannasch u. Kammerer) 254.
— cyanid (Straus) 153.
Mangan-erze, Aufschliefsen (Deutsche Solvay-Werke) 1061*.
— spat aus d. Grube Ary Maghara (v. Foullon) 982.
Manganit v. d. Lucygrube (Hobbs) 611.
Mannit (Krafft u. Dyes) 1031. — Best. in mannithaltigem Wein (Mancuso-Lima u. Sgarlata) 420.
Mannloch-Dichtungen (Fuibs u. Schiff) 383.
Mannose, Darst. (de Witt) 862. — Umwandlung (de Bruyn u. van Ekenstein) 1119.
Margarine (Rolffs) 422. — Fabrikation u. Nachw. (Schwarz) 909. — bakteriolog. Studien (Jolles u. Winkler) 174.
Markasit als Begleiter d. Succinits (Dahms) 983.
Marmarameer (Natterer) 502.
Marmor, weifser, v. Ruthland (Dunnington) 658.
— lager v. Auerbach (Hoffmann) 250.
Martiusgelb, Identifizierung 578. — Nachw. in Teigwaren (Schaffer) 418.
Massenwirkung, Gesetz (Trevor) 5.
Materialismus, wissenschaftlicher, Überwindung (Ostwald) 1109.
Matrin (Plugge) 827.
Mauvindon (Fischer u. Hepp) 220.
Maximumausschalter (Oettel) 1108.
Medikamente, Resorptionsgesetze (Lewin) 241.
Medizinalungarweine, Unters. (Seyda u. Woy) 65.
Mehl (Welte) 543; (Jungmann) 727. — Auffindung u. annähernde Best. v. Sand (Emmerling) 577. — Nachw. v. Mutterkorn (Gruber) 908.
Mekkabalsam (Baur) 501.
Melanotekit (Nordenskjöld) 942.
Melasse, Reinigung (Heucke) 702*.
— endlaugen, trockene Destillation (Meyer) 520*.
Melibiase (Bau) 1049.
Melibiose (Fischer) 314.
Mellithsäure, Esterbildung (Van Loon) 48.
Menthen, Derivv. (Kondakow) 446.
Menthol, Derivv. (Kondakow) 447.
Menthomenthen (Kondakow) 447.
Menthon, Nitrierung (Konowalow) 1160.
Merkaptide (Otto u. Mühle) 17.
Merkuriochinolin (Pesci) 226.
— verbindungen (Pesci) 225.
Merkurojodid, Einw. d. Anilins (François) 525.
Merochinen (Königs) 779.
Mesakonsäure (Krafft u. Dyes) 1031.
— naphtylsulfide (Bourgeois) 890.
— oxyd (Wolffenstein) 715. — Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd (Wolffenstein) 715.
Meso-naphtylnaphtindon (Fischer u. Hepp) 223.
— naphtylnaphtindulin (Fischer u. Hepp) 222.

Mesoxalamid, Hydrazon (Ruhemann und Orton) 918.
Mefsmethoden, physiko-chem. (Ostwald) 521.
Metabolismus d. Hunde (Dutto u. Lo Monaco) 409.
Metacerium (Brauner) 284.
Metaplumbate d. Erdalkalien (Grützner u. Höhnel) 998.
Metall-abscheidung, elektrolytische (Nissenson) 504.
— basen, zusammengesetzte (Kurnakow) 599.
— chloride, wasserhaltige (Sabatier) 150.
— jodide, Einw. des Lichtes (Berridge) 887.
— trennung durch Wasserstoffsuperoxyd (Jannasch u. Kammerer) 254.
— trennungen (Jannasch u. Rose) 546. — in einem Chlorwasserstoffstrome (Jannasch u. Schmidt) 414. — quantitative, durch Wasserstoffsuperoxyd (Jannasch u. v. Cloedt) 64.
Metalle, Extraktion (Vautin) 700*. — Gewinnung unter Vermittelung d. elektrischen Stromes (Borchers) [472].
Metanitrometaxylolazoimid, Krystallform (Beckenkamp) 712.
Meteoreisen, Best. d. Se (Waren) 61. — v. Netschaëvo (Laspeyres) 1009. — v. Toluca (Laspeyres) 1008. — v. Werchne (Laspeyres) 1008.
Meteorite, (Moissan) 1016. — zwei neue (Howell) 801. — v. Dona Inez u. Llano (Howell) 460.
Methan, Vork. in d. Atmosphäre (Phillips) 1065.
Methanal (Henry) 156.
Methensäuren (Haller) 83.
Methenyl-bisanilin (Claisen) 646.
— verbindung (Fertsch, Marsden u. Schkolnik) 766.
Methinsäuren (Haller) 83.
Methoäthylheptanonolid (Tiemann u. Semmler) 445.
Methode v. Baumann-Schotten (Deninger) 94.
Methoxy-äthyltetrahydroisochinolin (Fritsch) 133.
— benzalacetalamin (Fritsch) 132.
— bernsteinsäuren, aktive, Ester (Purdie u. Williamson) 813.
— crotonester (v. Pechmann) 481.
— isochinolin (Fritsch) 132.
— methyltetrahydroisochinolin (Fritsch) 133.
— oxybenzoësäure (Fajans) 567.
— tetrahydroisochinolin (Fritsch) 133.
Methoxylbernsteinsäure, . optisch - aktive (Purdie u. Bolam) 813.
Methyl-acetanilid, Krystallform u. optische Eigenschaften (Artini) 754.
— adipins. (Montemartini) 1117.
Methyl-äther, Einw. v. Jodmethyl (Zecchini) 862.
— äthoxyazobenzol (Fertsch, Marsden u. Schkolnik; Düsterbehn, Klein u. Schkolnik) 766.
— äthylaminopentanol (Levy) 724.
— äthylglyoxalidin (Baumann) 27.
— äthylketon, latente Verdampfungswärme (Louguinine) 991.
— äthyloncyklohexanol (Tiemann u. Semmler) 788.
— äthylonheptenon (Tiemann u. Krüger) 780.
— alkohol, Einw. d. Halogene (Brochet) 356. — Trennung v. Äthylalkohol (Cari-Mantrand) 192.
— amidocollidin (Knudsen) 492.
— amidotetrazol (Thiele u. Ingle) 604.
— amidothiazol (Weidel u. Niemilowicz) 922.
— amidothiazolcarbonsäure (Weidel u. Niemilowicz) 922.
— amidovaleraldehyd (Wolffenstein) 307.
— amin (Trillat) 359. — Darst. (Brochet u. Cambier) 30.
— anilidobutyrolakton (Wolff) 674.
— anilin, Formylderiv. (Hirst u. Cohen) 531.
— antipyrin, Krystallform (Winkler) 913.
— arabinosid (Fischer) 40.
— azimidothiazolcarbonsäure (Weidel und Niemilowicz) 922.
— azobenzol, Reduktionsprodd. (Jacobson u. Lischke) 1155; (Jacobson u. Nanninga) 1155.
— benzamid, Imidchlorid (v. Pechmann) 1077.
— benzidin (Jacobson u. Lischke) 1155; (Jacobson u. Nanninga) 1155.
— butylketon, latente Verdampfungswärme (Louguinine) 991.
— crotonsäure (Kromer) 790.
— cyklohexanolmethylsäure (Tiemann u. Semmler) 788.
— dimethylcyclopentenäthylnitril (Tiemann) 786.
— dimethylpentanondisäure (Mahla und Tiemann) 785.
— diopseudoharnsäure (Fischer und Ach) 1045.
— dioxybenzoylbenzolsulfonsäure (Jones) 927.
— diphenyl (Jacobson u. Lischke) 1155.
— diphenyldihydroglyoxalin (Clayton) 439.
— fructosid (Fischer) 40.
— furfuroloxyd (Kiermayer) 214.
— galaktoside (Fischer) 40.
— glucoheptosid (Fischer) 40.
— glucoside (Fischer) 40.
— heptadien (Fournier) 890.
— heptenon (Barbier u. Bouveault) 158. 406. — natürlich vorkommendes (Tie-

mann und Semmler) 781. — Synthese (Tiemann u. Krüger) 780.
Methyl-hexenon (Barbier u. Bouveault) 158.
— isocampholsäureäther (Guerbet) 535.
— isoeugenoldibromid (Hell u. Portmann) 774.
— isopropylketon, latente Verdampfungswärme (Louguinine) 991.
— ketohexen (Schiff u. Prosio) 894.
— naphtalin, Krystallform (Fock) 591.
— narkotamid (Freund und Michaelis) 303.
— nicotin (Pinner) 1162.
— oxychinazolin (v. Niementowski) 300.
— oxythiazolcarbonsäureureïd (Weidel u. Niemilowicz) 921.
— phenacylcyanessigsäuremethylester (Klobb) 918.
— phenylbenzylharnstoff (Dixon) 213.
— phenylfluorindon (Kehrmann) 399.
— phenylglyoxalosazon (Künne) 814.
— phenylharnstoff (Dixon) 213.
— phenylphosphinsäure (Michaelis und Luxembourg) 792.
— phenylpyrazolon (v. Rothenburg) 290. — phtalat, Einw. v. Hydroxylamin (Errera) 863.
— phtalazon (Gabriel u. Müller) 489.
— piperazin (Stoehr) 36.
— piperidinacetonchlorid (Knuttel) 896.
— piperin (Scholtz) 136.
— propylbenzochinondimethylanilimid (Bayrac) 892.
— pyrazin (Stoehr) 36.
— pyrazincarbonsäure, Krystallform (Fock) 592.
— pyrazolcarbonsäure (v. Rothenburg) 361.
— pyrazolin (v. Rothenburg) 361.
— resorcylsäure (Perkin) 925.
— rhamnosid (Fischer) 40.
— rosindulin (Fischer) 106.
— scopolin (Luboldt) 896.
— scopolinmethylammoniumjodid (Luboldt) 896.
— sorbosid (Fischer) 40.
— tetrahydrochinolin (Ladenburg) 131.
— tetronsäure, Konst. (Wolff) 673.
— uramidobenzoyl, Derivv. (v. Niementowski) 31.
— xanthin (Bondzyński u. Gottlieb) 55.
Methylen-blau (Miolati) 490.
— dioxyanthranil (Friedländer u. Schreiber) 295.
— dioxyisochinolin (Fritsch) 133.
— dioxymethyltetrahydroisochinolin (Fritsch) 133.
— kaffeesäurepiperid (Scholtz) 136.
Micrococcus Sornthalii (Adametz) 607.
Migränin (Strobel) 1088.
Mikroben, Färbung (Nicolle) 652. — Stoffwechsel (Blumenthal) 1164.
Mikrolith (Nordenskjöld) 245. — v. Grönland (Flink) 616.
Mikroorganismen im Blute v. Scarlatinakranken (Crajkowski) 903. — Diagnose (Kiessling) 936. — Lebensgeschichte (Hansen) 871.
Milch, Analyse (Meillère) 1132. — Ausscheidung v. Blei (Baum und Seeliger) 683. — Best. d. Caseïn (de Jager) 578; d. Kohlehydrate (Blyth) 465; durch Schleudern (Hucho) 465. — Beziehungen zwischen d. Fettgehalt u. dem des daraus hereiteten Limburger Käses (Herz) 1006. — Eisengehalt (Anselm) 834. — Färbung u. Koagulierung (Cazeneuve u. Haddon) 231. 407. — geronnene, Best. d. spez. Gew. 616. — Konservierung durch Formalin (Rideal; Bevan) 464. — Nachw. v. Formaldehyd (Thomson) 65. — pasteurisierte, Bewertung des Fettes (Cazeneuve u. Haddon) 60. — peptonisierende Bakterien (Sterling) 608. — rasche Best. d. Fettes (Longi) 663. — sterilisierte, als Nahrungsmittel (Blasius u. Beckurts) 731. — Sterilisierung (Cazeneuve) 58. — Unters. mit d. Kompensationsdensimeter v. Galaine (Pizzi) 953.
— abfälle, Verwertung zur Brotbäckerei (Marpmann) 376.
— fett, Best. (Höft) 419. — Glyceride (Pizzi) 834.
— kontrolle (Tiemann) 621.
— kühe, Fütterungsvers. mit Melassetorffutter (Weigmann) 376.
— säure, Nachw. im Mageninhalt (Strauss) 845. — optisch-aktive, Äther (Walker) 812.
— säurebakterien (Winkler) 1050.
— säuregärung (Cazeneuve) 58.
— säurehefe (Wittelshöfer) 193.
— säuren, aktive, Darst. (Purdie und Walker) 157. 393.
— untersuchung (Van Hamel Roos) 258.
— untersuchungen, gerichtliche (Böhmländer) 464.
— wirtschaftliches Institut zu Proskau (Klein) 739.
— zucker, Fabrikation (Zirn) 1138.
— zuckeramidoguanidin (Wolff) 1119.
Milosin (Losanitsch) 1173.
Milzbrand-bacillen, Einverleibung auf die Cornea (Liakovetsky) 1169. — Lebensdauer in Aquarien (Hoeber) 171.
— gift (Marmier) 653.
Minerale, Brechungsvermögen in d. Dünnschliffen (Viola) 377. — seltene, von Igaliko (Nordenskjöld) 245.
Mineralfund, neuer, aus Grönland (Flink) 615.
— funde v. Westeregeln (Bücking) 379.
— lagerstätten der östlichen Zentralalpen (Weinschenk) 249.
— öle, Reinigung u. Entschwefelung (Hessler) 1142*.
— quellen Vorarlbergs (Zehenter) 361.

Mineral-schätze der Vereinigten Staaten (Day) 458.
— schmieröle, Einw. auf Metalle (Aisinman) 194. — Harzgehalt (Holde) 629.
— wässer, ammoniakhaltige (Parmentier) 1177. — künstl. (Glücksmann) 242. — — künstl. Darst. (Latsche) 1051. — v. Vichy (Mallat) 734.
— wasser, schwefelhaltiges, v. Montbarry (Schmidt) 1015.
Mineralien, chilenische (Osann) 733. — Gase (Lockyer) 181. — gesteinsbildende, mikrochem. Analyse (Mac Mahon) 1175. — sublimierte, vom Krufter Ofen am Laachersee (Busz) 1009.
Mineralogie Böhmens (Katzer) 378.
Mineralogische Mitteilungen (Klein) 454; (Zimányi) 659. — Notizen (Hobbs) 611; (Moses, Waller, Hinman u. Matthew) 658; (Igelström) 733.
Mineralogisch-geologische Kenntnis des siebenbürgischen Beckens (Mártonfi) 660.
Mischkrystalle isomorpher Salzpaare, Löslichkeit (Muthmann u. Kuntze) 657. — Löslichkeit (Stortenbecker) 706.
Mörtelanalyse (Böttinger) 255.
Molekül, Farbe (Lea) 276.
Moleküle, Farbenbeziehungen (Lea) 6.
Molekülverbindungen, Theorie (Werner) 561.
Molekular-gewicht, Best. (Traube) 1146.
— gewichte, Best. nach der Siedepunktsmethode (Hite) 342; (Orndorff u. Cameron) 343. — Best. an „festen Lsgg." (Küster) 341.
— gröfse krystallisierter Substanzen (Küster) 148.
— gröfsen, Best. (Beckmann u. Stock) 145.
— refraktion (Edwards) 337. — gelöster Salze u. Säuren (Gladstone u. Hibbert) 336. 557.
— volum (Traube) 1146.
Molybdän, Best. (Friedheim u. Euler) 737. — Eigenschaften (Moissan) 211. — im Eisenglanz d. Sjögrube (Igelström) 981. — geschmolzenes, Darst. und Eigenschaften (Moissan) 1068. — photographische Eigenschaften (Nievenglowski) 197.
— bronzen (Stavenhagen u. Engels) 859.
— dihydroxylchlorid (Vandenberghe) 890.
— trioxyd, maſsanalytische Best. (Friedheim u. Euler) 738.
— verbb. als Entwickler (Liesegang) 1140.
Molybdate der seltenen Erden (Hitchcock) 14. 284.
Monazit (Thorpe) 456.
— sand v. Carolina (Boudouard) 501.
Moosgold, Ursprung (Liversidge) 1176.
Morin (Perkin u. Pate) 406; (Perkin und Cope) 830.
Morphin, Nachw. (Looff) 949. — Best. im Opium (Kebler) 257.
Most, Analyse (Halenke u. Möslinger) 511. — Einfl. d. Luft (Martinand) 1100.
Mucobroms. (Hill u. Torrey) 1117.
Mucor mucedo (Gérard) 229.
Mumienknochen (Thezard) 52.
Mundspeichel, Vork. von Rhodankalium (Munck) 834.
Musa paradisica, Saft (Hébert) 931.
Muscarin (Marino-Zuco u. Vignolo) 138.
Muskelarbeit (Seegen) 233; (Schenck) 835.
Muskelplasma, Eiweifskörper (v. Fürth) 996.
Mutterkorn, Nachw. in Mehl u. Brot (Gruber) 908.
— farbstoffe (Mjoën) 1055.
Mylitta lapidescens, Zus. (Winterstein) 830.
Myogen (v. Fürth) 997.
— fibrin (v. Fürth) 997.
Myosin (v. Fürth) 997.
— fibrin (v. Fürth) 997.
Myosinogen (v. Fürth) 996.
Myristicaceen, Samen (Hallström) 1051.

Nährmehl, Analyse und theoretische Bewertung (Marrucci) 841.
Nährstoffe, Ausnutzung im tierischen Organismus (Wicke u. Weiske) 835.
Nahrungsmittel, Färbung (Giovanni) 238. — Kupfergehalt (Lehmann) 542. — Surrogatfarben 578.
Naphta-chinon (Meldola u. Streatfeild) 825.
— chinonimid (Meldola u. Streatfeild) 826.
Naphtal-imid (Jaubert) 127.
— oxim (Jaubert) 128.
— säure (Jaubert) 127.
Naphtalin, gleichkornige Triderivv. (Meldola u. Streatfeild) 825. — Triderivv., Konst. (Armstrong u. Wynne) 120. 121. 122. 123.
— derivate, alicyclische (Bamberger und Lodter) 822. — als Entwickler in der Photographie (Aktienges. f. Anilinfabr.) 197. — isomere (Friedländer) 776. — krystallograph. Unters. (Backström) 752.
— dicarbonsäure (Jaubert) 127.
— pseudoazimidonaphtalin (Michaelis und Erdmann) 791.
Naphtazarin (Zincke und Schmidt) 123; (Liebermann) 299.
— aus Tetranitronaphtalin (Will) 776.
Naphtencarbonsäure (Fuchs u. Schiff) 592.
Naphtinduline (Fischer u. Hepp) 221.
Naphtochinonphenyldiimid (Fischer) 107.
Naphtoësäuren, parasubstituierte (Friedländer u. Weisberg) 777.
Naphtol-carbonsäuren, Reduktion (Einhorn u. Lumsden) 293.
— disulfosäure, Darst. (Farbwerke) 204*; (Kalle & Co.) 744*.
— sulfosäuren, Darst. (Farbenfabriken) 203*; (Farbwerke) 204*; (Friedländer) 776.
Naphtyl-amidooxydiketotetrahydronaphtalin (Zincke u. Wiegand) 126.
— amin, Formylderiv. (Hirst u. Cohen) 531.
— amindisulfos. (Kalle & Co.) 1142*.
— aminsulfosäure (Friedländer) 776.

Naphtyl-amintrisulfosäure, Darst. (Farbenfabriken) 878*.
— hydrazoncyanessigester (Marquardt) 600.
— indoxazen (Knoll u. Cohn) 777.
— piazthiol (Michaelis u. Erdmann) 791.
— rot (Fischer u. Hepp) 221.
— naphtylendiamin (Friedländer) 776.
— diamine, Thionylamine (Michaelis und Erdmann) 790.
Narceïn (Freund und Michaelis) 803. — Nachw. (Looff) 949.
Narceonsäureimid (Freund und Michaelis) 804.
Narcotin, Nachw. (Looff) 949.
Natrium, Doppelhaloide (Pratt) 7.
— acetylen, Bildungswärme (de Forcrand) 81.
— amid (de Forcrand) 847.
— arsenoselenarseniat (Szarvasy) 1148.
— carbonat, Doppelsalz mit Natriumsulfit (Prentice) 806*.
— chlorat, Dimorphie (Retgers) 588.
— chlorid, Veränderungen d. Krystallform (Orlow) 977.
— cyanurate, Lösungs- u. Bildungswärme (Lemoult) 708.
— disulfat, Verwertung (Chatfield) 806*.
— disulfit (Evans u. Desch) 12.
— hydrosulfit, Bildg. (Ekker) 283.
— hypobromit als Reagens (Cavallero) 907.
— monoselenid (Clever u. Muthmann) 958.
— oxyselenoarseniat (Clever und Muthmann) 958.
— persulfat (Löwenherz) 988. — Darst. durch Elektrolyse (Löwenherz) 552*.
— phenolate, Einw. v. Chloraceton (Stoermer) 87.
— selenoarsenit (Clever und Muthmann) 958.
— silberthiophosphat, Krystallform (Schmidt) 655.
— sulfat, Schmelzpunktserniedrigung (Löwenherz) 987.
— sulfit, Doppelsalz mit Natriumcarbonat (Prentice) 806*.
— sulfoselenoarseniat (Clever und Muthmann) 958.
Natrolith v. Magnet Cove (Melville) 1012.
Natronsalpeter, Morphologie (Wulff) 456.
Naturmoselweine (Mallmann) 262.
Naturhonig (Utescher) 238.
Nebennieren, toxische Substanz (Gourfein) 653.
Nematoden, schädliche Wirkgg. (Stoklasa) 831.
Nephrit, Fundorte im Kuen-lün (Bogdanowitsch) 976. — vom Kuen-lün (Arzruni) 984.
Neptunit (Sjöström) 246. — von Grönland (Flink) 615.
Neroliöl (Schimmel & Co.) 307.
Nerolol (Tiemann u. Semmler) 782.
Neurodin (Fritz) 1087.
Nickel, elektrolytische Gewinnung (Münzing) 702*. — maßanalytische Best. (Moore) 617. — Trennung von Wismut (Jannasch u. Rose) 546.
— arsenid, neues (Moses, Waller, Hinman u. Matthew) 658.
— carbonyl, neue Bildungsweise (Frey) 992.
— erz, Vork. v. Frankenstein (v. Foullon) 248.
— erzvorkommen (v. Foullon) 982.
— kohlenoxyd, neue Bildungsweise (Frey) 992.
Nicol'sche Prismen, Justierung (Weinschenk) 975.
Niederschläge, chem., in Gallerte (Pringsheim) 559.
Nieren, Einfl. von Äther und Chloroform (Eisendraht) 795.
Nikotal (Pinner) 1163.
Nikoton (Pinner) 1163.
Nikotin (Pinner) 1162. — Brechungsverm. (Brühl) 1162. — Formel (Pinner) 779. — Konst. (Pictet u. Crépieux) 778. — physiolog. Wirkg. (Ringhardtz) 1163. — Rotationsdispersion (Gennari) 973.
Nikotol (Pinner) 1163.
Nikotyrinjodmethylat (Pictet u. Crépieux) 779.
Nitramidverbindungen, Synthesen (Blacher) 1079.
Nitramine, aliphatische (Van Erp) 28.
Nitraniline, Darst. (Bruns) 763. — Einw. v. Phtalylchlorid (Pawlewski) 90.
Nitrate, Best. in Düngemitteln (Edwards) 413.
Nitratstickstoff, Best. (Pfeiffer u. Thurmann) 251.
Nitrifikation (Godlewski) 872.
Nitrile, aromatische, Hydrolyse (Sudborough) 42. — aromatische, Synthese (Desgrez) 398. — dünnmolekulare (von Meyer) 526. — Doppelverbb. mit Aluminiumchlorid (Perrier) 295.
Nitrite neue Reagenzien (Denigès) 946.
Nitro-äthan (Henry) 525.
— benzantialdoxim (Goldschmidt u. Röder) 820.
— benzazid (Struve u. Radenhausen) 866.
— benzenylazoximnitrobenzenyl (Krümmel) 773.
— benzenylhydrazoximamidonitrobenzyliden (Krümmel) 773.
— benzhydrazide (Curtius) 869.
— benzoylacetessigester (Curtius) 869.
— benzoylhydrazinessigester (Curtius) 869.
— benzylrhodanid (Gabriel u. Posner) 140.
— benzylrhodanid, Reduktion (Gabriel u. Posner) 89.
— butylbenzol (Konowalow) 760.
— chinon (Friedländer) 291.
— cyanfurfurakrylsäureester (Heuck) 761.
— diisoamyl (Konowalow) 760.
— furalmalonsäureester (Heuck) 761.

Nitro-furfuralmalonitril (Heuck) 761.
— glycerin, Prüfung (Lewkowitsch) 663. — Siedepunkt (de Bruyn) 1113.
— gruppen, Eigenschaften (de Bruyn) 294.
— isobutylalkohol (Henry) 525.
— naphtalin, Einw. von Schwefel (Herzfelder) 365. 447. — Oxydation (Friedländer u. Weisberg) 491.
— naphtalindisulfosäure, Rk. (Friedländer) 404.
— naphtonitril (Friedländer u. Weisberg) 777.
— phenol, Bildung aus Nitromalonsäurealdehyd (Hill u. Torrey) 1117.
— phenyläthylurethan (Struve und Radenhausen) 866.
— phenylazodiäthyltoluidin (Bamberger u. Meimberg) 764.
— phenylazonaphtol (Bamberger u. Meinberg) 764.
— phtalanile (Pawlewski) 90.
— phtalanilide (Pawlewski) 90.
— piperylaceton (Angeli u. Rimini) 965.
— piperylmethan (Angeli u. Rimini) 966.
— propan (Henry) 525.
— substitutionen (Martignon u. Deligny) 708.
— tetramethyldiamidotriphenylmethan, Einw. von Zinkstaub (Prud'homme) 224. 870.
— toluchinon (Kehrmann u. Tikhvinsky) 395.
— toluhydrochinon (Kehrmann und Tikhvinski) 395.
— toluolsulfosäure, Einw. von Alkalien (Fischer u. Hepp) 718.
— verbindungen, aromatische (de Bruyn) 294; (de Bruyn u. van Leent) 1150. — Reduktion (Wohl) 390*. — elektrolytische Reduktion in Schwefelsäurelösung (Noyes u. Dorrance) 1078. — empfindliche Rk. (Konowalow) 772.
Nitrolsäuren (Werner und Buss) 96.
Nitrosamine, aromatische, Darst. (Bad. Anilin- u. Sodafabrik) 391*. 392*. 520*.
Nitroso-äthylamidokresol, Darst. (Leonhardt & Co.) 879*.
— äthylanilin (Fischer) 105.
— äthyltoluidin (Fischer) 106.
— amidokresol, Darst. (Leonhardt & Co.) 879*.
— amidophenol, Darst. (Leonhardt & Co.) 879*.
— anilin (Fischer) 105.
— basen, aromatische (Fischer) 103.
— chlorid, Molekulargewichte (Wallach) 404.
— dimethylanilin, Einw. auf Trihalogenphenole (Edeleanu und Enescu) 218.
— methylamidokresol, Darst. (Leonhardt & Co.) 879*.
— methylnaphtylamin (Fischer) 105.
— methyltetronsäure (Wolff) 674.
Nitroso-naphtylamin (Fischer) 106.
— phenylacetylnaphtylamin (Fischer) 107.
— phenylnaphtylamin (Fischer) 107.
— phenylsemicarbazid (Widman) 771.
— pinen (Wallach) 119.
— stilbendisulfosäure (Fischer und Hepp) 713.
— tetrahydrocinchonin (v. Konek) 493.
Noritporphyrit (v. John) 943.
Norsparteïn (Herzig und Meyer) 678.
Norwegen, Wanderungen (Bechhold) 849.
Nosean (v. Chrustschoff) 941.
Nosophen (Lieven) 541. — Wirkung und Verhalten im Tierkörper (Binz u. Zuntz) 453.
Nucleïn, Einfl. auf die Harnsäurebildung (Weintraud) 284.
Nucleoproteïd (Pekelharing) 53.

Odontoglossum crispum (Grützner) 142.
Öfen, elektrische (Street) 850.
Öl, ätherisches v. Ledi palustris (Trapp) 790.
Öle, ätherische (Wallach) 114. 117. 567; (Gildemeister) 139. — Gewinnung durch Destillation (Société Jancard u. Gazan) 1184. — Identifizierung (Crismer) 1059. — Unters. 624.
Öle, fette, Einwirkung von Schwefel (Altschul) 911. — Gewinnung aus Kernen und Olsamen (Becker; Majmon) 1101. — Nachweis und Bestimmung von Metallen (Fresenius und Schattenfroh) 506. — Nachw. unverseifbarer Öle (Holde) 620. — Prüfung mittels d. Oleorefraktometers (Pearman) 466. — Schwefelgehalt (Fox und Riddick) 385.
Ölfarben, Darst. (Cohn u. Brandenburger Mühle) 671*; (Cohn) 1184*.
Ölsäurederivate, Konst. (Behrend) 757.
Oker, Wasser (Blasius und Beckurts) 57.
Oktacetylmaltose (Ling und Baker) 26.
Oktan, latente Verdampfungswärme (Louguinine) 991.
Okto-chlorphenole (Barral) 38.
— hydrodimethyläthylnaphtalin (Andreocci) 161.
— hydronikotin (Pinner) 1163.
— naphtencarbonsäure (Fuchs und Schiff) 592.
Oleorefraktometer (Pearman) 466.
Oleum aeth. Ledi palustris (Trapp) 1083.
Olivenöl, Nachw. d. Paraffins (Carpentier) 664. — Nachw. von Sesamöl (Emilio) 187.
Ommatinsäure (Zopf) 681.
Opal (Katzer) 378.
Opale, eisenhaltige, im Siebengebirge (Laspeyres) 1009.
Opium, bleihaltiges (Thal) 780. — mikroskopische Kenntnis (Mjočn) 1089. — zum Rauchen (Moissan) 369.

Opoponax (Baur) 239. 501.
Orcindikohlensäuremethylester (Syniewski) 762.
Organismus, Wrkg. eines Futters mit sauren Eigenschaften (Weiske) 233.
Origanumöl (Gildemeister) 139.
Orthoklas von Grönland (Flink) 615.
Orthoplumbate der Erdalkalien (Kassner) 993.
Osazone, stereoisomere (Ingle und Mann) 223. 398.
Osmotische Erscheinungen, zwischen Äther und Methylalkohol (Raoult) 475.
Osmotischer Druck, Formel (van Laar) 1147. — Ursache (Molinari) 7.
Ouabaïn, physiologische Wirkung (Gley) 934.
Oxalyl-diacetophenon, Reduktionsprodd. (Schmidt) 87.
— dithiouranil (Fischer und Ach) 1045.
Oxazid (Curtius) 820.
Oxazine (Ehrmann) 519.
Oxazinfarbstoffe (Möhlau) 159. — blaue beizenfärbende, Darst. (Farbenfabriken) 269*.
Oxazo-fettsäuren (Traube) 481.
— malonsäure (Traube) 481.
Oximido-methylisoxazolon, Oxydationsprod. (Jovitschitsch) 865. 1121.
— propioglykolsäure (Wolff) 674.
Oxime, Benzyläther (Werner und Buss) 107.
Oxäthyl-brucin (Meulenhoff) 1128.
— derivv. (Meulenhoff) 1128.
— strychnin (Meulenhoff) 1129.
Oxy-anthrachinonfarbstoff, beizenfärbender, Darst. (Farbenfabriken) 704*.
— antipyrin, Krystallform (Winkler) 913.
— azosafranon (Fischer und Hepp) 714.
— azokörper, Natur (Mac Pherson) 1079.
— azophenyltolylketon (Limpricht) 396.
— azophenylxylylketon (Limpricht) 397.
— benzalacetalamin (Fritsch) 132.
— benzaldehyd (Paal) 1076. — neue Derivv. (Werner) 816.
— benzazid (Struve u. Radenhausen) 866.
— benzhydrazid (Struve und Radenhausen) 866.
— benzolindon (Fischer und Hepp) 219; (Kehrmann, Tikhvinsky und Führer) 487.
— benzylidenäthyltoluylendiamin (Fischer) 106.
— benzylidenbisantipyrin (Schuftan) 35.
— buttersäure, aktive, Ester (Guye und Jordan) 157.
— butyrylphenole, Darst. (Link) 70*.
— carbonsäuren, aromatische, Darst. (Lederer) 71*. — Benzolreihe, hexahydrierte, Darst. (Einhorn) 328*.
— cellulose (de Haas und Tollens) 358; (Tollens) 359.
— chinaldin, Darst. (Kulisch) 367.
Oxy-chinoline, Einführung von Hydroxylgruppen (Diamand) 930.
— dihydrocampholensäure (Tiemann) 786.
— diphenylessigsäure (Bistrzycki und Flatau) 46.
— diphenylessigsäurelakton (Bistrzycki u. Flatau) 46.
— hippursäure (Rügheimer) 645.
— isobuttersäure (Krafft und Dyes) 1031.
— isocamphoransäure (Tiemann u. Semmler) 120.
— isochinolin (Fritsch) 132.
— isochinolinmethyloxydhydrat (Claus u. Gutzeit) 302.
— leukobasen der Triphenylmethanreihe, Darst. (Gesellschaft für chem. Industrie) 744*.
— merochinen (Königs) 779.
— methylbrenzschleimsäure (Kiermayer) 214.
— methylfurfurol (Kiermayer) 214.
— methylpurin (Fischer) 1071.
— naphtenrhodol (Zincke u. Wiegand) 126.
— naphtindon (Fischer und Hepp) 222.
— naphtochinonphenylhydrazon (Zincke u. Wiegand) 127.
— naphtoësäure (Einhorn und Lumsden) 293.
— naphtylnaphtindon (Fischer und Hepp) 223.
— nikotin, Zers. (Pinner) 1163.
— phenylamidotoluidin, Darst. (Farbenfabriken) 1023*.
— phenylhydrazoncyanessigester (Marquardt) 601.
— phenylindulin (Fischer und Hepp) 219.
— pikrinsäure (Hohenadel) 500.
— rosindon (Fischer und Hepp) 220.
— salze, Theorie (Werner) 560.
— stilbenmonocarbonsäure (Werner) 816.
— sulfazotinsäure (Hantzsch und Semple) 1123.
— tetrahydrocarvon (Baeyer) 402.
— tetrahydronaphtylamin (Bamberger und Deicke) 825.
— toluchinazolin (v. Niementowski) 300.
— toluylsäure (Tiemann u. Semmler) 783.
— toluylsäure, Darst. aus β-Naphtoldisulfosäure G (Farbwerke) 328*. — Darst. aus β-Naphtylamindisulfosäure G (Farbwerke) 328*.
— trimethylbernsteinsäure (Tiemann und Semmler) 120.
Ozobenzol (Renard) 37.
Ozotoluol (Renard) 1151.
Ozon, Bildung aus Kaliumchlorat (Sestini) 149. — Darst. (Schneller) 205*.

Pachyma Cocos, Zus. (Winterstein) 830.
Palladium u. Wasserstoff (Hoitsema) 154.
Palmityldrimol (Hesse) 497.
Panax-Resen (Baur) 239.

Pankreas-kur (Setti und Cuoghi) 452.
— saft, Einw. auf Stärkekleister (Hamburger) 164.
Papier, Festigkeit (Stockmeier) 1178.
Paprikaschote, Zus. (v. Bittó) 932.
Parabansäure, biologische Wirkg. (Lusini) 727. 838.
Paradiesfeigenbaum, Saft (Hébert) 931.
Paraffin, Nachw. im Olivenöl (Carpentier) 664.
Parameter (v. Fedorow) 940.
Paramilchsäure (Külz) 231.
Paramucin (Mitjukoff) 933.
Paramyosinogen (v. Fürth) 996.
Paranthin von Clay County (Dunnington) 659.
Paranucleïn, Ausnutzung im tierischen Organismus (Sandmeyer) 835.
Parawolframsäure (Hallopeau) 354.
Parisit (Nordenskjöld) 245. — v. Grönland (Flink) 616.
Patentblau (Prud'homme) 893.
Pegmatit (Hobbs) 611.
Pektinstoffe (de Haas u. Tollens) 369. — Konst. (Tollens) 370; (Cross) 1120.
Pelageïn, Zus. (Griffiths u. Platt) 870.
Pelzwerk, Färben (Erdmann) 423.
Pennin (Klein) 455.
Penta-methylentetraminbisdiazobenzolsulfosäure (Duden u. Scharff) 1041.
— nitrophenyläther, Darst. (Chem. Fabrik Griesheim) 701*.
— oxybenzophenon (Ciamician u. Silber) 304.
Pentinsäure (Zincke) 526.
Pentosan, Best. (Stift) 67.
Pentosane in Futtermitteln (Menozzi und Appiani) 841. — Vork. im Biere (Mohr) 549.
Pentosen, Best. (Stift) 67. — in Futtermitteln (Menozzi u. Appiani) 841. — Vork. im Biere (Mohr) 549. — Vork. im Harn (Külz u. Vogel) 231.
Pentosurie (Blumenthal) 685.
Pepsin (Wróblewski) 884. — Einw v. Ä., Ä. u. Chloroform (Laurén) 1128.
Peptosurie (Salkowski) 177.
Perchlorate, Best. (Kreider) 905.
Perjodide (Prescott) 1065.
Peroxydiisonitrosobutters. (Jovitschitsch) 1122.
Perubalsam, Nachw. v. Ricinusöl 620.
Petroleum, angebliche Verschlechterung (Kissling) 667. 912. — Best. d. Schwefels (Heusler) 61. — chem. Reinigung (Zaloziecki) 1179 (Wischin) 1180. 1180. — fraktionierte Destillation (Wanklyn u. Cooper) 551. — Verbrennungsbedingungen in Lampen (Stepanow) 1181. — Verschlechterung (Schweitzer) 1180. — s. Erdöl, Leuchterdöl, Mineralöl etc.
— bildung als Vorlesungsvers. (de Bruyn) 17.
Petroleum-industrie, einheitliche Untersuchungsmethoden (Zaloziecki) 853; (Wischin) 1097.
— kohlenwasserstoffe, quantitative Trennung (Henriques) 190.
— prüfung, Erfahrungen (Sendtner) 1095. (Neufeld) 1096.
Petrolsäuren (Fuchs u. Schiff) 592.
Pfeffer (Herlant) 319.
Pfeilgift, südamerikanisches (Boehm) 1084.
Pferdefleisch, chem. Nachw. (Niebel und Drechsler) 323.
Pflanze, Ursprung ungesättigter Verbb. (Cross, Bevan u. Smith) 832.
Pflanzen-albuminoïde, Konst. (Fleurent) 605.
— alkaloide, acidimetrische Best. (Kebler) 1090.
— farbstoffe (Giovanni) 238.
— öle, Industrie (Becker; Majmon) 1101. — (Levin) 1092.
— saft (Hébert) 931).
— zelle, osmotische Eigenschaften (Overton) 726.
— zellen, Mineralstoffbedürfnis (Löw) 727.
Phellandren (Wallach u. Herbig) 567.
Phenacetin, Unterscheidung (Strobel) 1088.
Phenacylcyanessigsäure (Klobb) 917.
Phenetolazophenetol, Reduktion (Meyer) 771.
Phenobenzylamin (Cohn) 91.
Phenochinon, Konst. (Jackson u. Oenslager) 483; (Jackson u. Grindley) 924.
Phenol-carbonsäuren, Reduktion (Einhorn u. Lumsden) 292.
— chinaldine, Darst. (Farbwerke) 204*.
— chinolin (Königs u. Meimberg) 130.
— naphtaleïn (Jaubert) 128. — Einw. v. Jod (Classen und Löb) 443.
— Phenole, Färbevermögen auf Eisenbeizen (Sisley) 550. — mehrwertige, Methylencarbonate (Syniewski) 762.
Phenosafranin (Miolati) 490.
Phenoxacetamidophenolderivate, Darst. (Lederer) 742*.
Phenoxacetamidophenolderivv., Darst. (Lederer) 1103*.
Phenoxydipropylmalonsäure (Granger) 137.
Phenyl-akridin, Krystallform (Beckenkamp) 712.
— amidoazobenzol (Briggs) 1155.
— amidochinolin (Königs und Meimberg) 130.
— amidohydroxycamphocarbonsäure (Haller) 217.
— amidonaptholsulfosäure, Darst. (Cassella & Co.) 72*.
— amidonaphtyltoluidin, Darst. (Farbenfabr. vorm. Bayer & Co.) 1103*.
— amidotrinitroxylol (Klages u. Knoevenagel) 815.
— anilphosphoniumverbindungen (Michaelis u. Kuhlmann) 792.

Phenyl-azocarbonamid (Widman) 771; (Thiele) 1154.
— azocarbonsäure (Widman) 771; (Thiele) 1154.
— azocarbonsäureäthyläther (Widman) 771.
— benzoyldiketohydrinden (Braun) 298.
— benzylsulfoharnstoffcyanid (Fromm) 110.
— benzylenthioharnstoff (Gabriel u. Posner) 89.
— bromessigsäureester, Einw. d. fein verteilten Silbers (Hell und Weinzweig) 1076.
— butyrolakton, Einw. v. Natriumäthylat (Lesser) 1074. — Reduktionsprodd. (Shields) 1075.
— carbazinsäureäthyläther (Widman) 771.
— chinaldin, Derivv. (Königs und Meimberg) 129.
— chinaldinsäure (Königs u. Jaeglé) 129.
— chinolin, Derivv. (Königs u. Meimberg) 129.
— cumalin (Ciamician u. Silber) 405; (Hesse) 972.
— cumalinbrenzkatechin (Ciamician und Silber) 405.
— cumalinhydrochinon (Ciamician und Silber) 405.
— cumalinresorcin (Ciamician u. Silber) 405.
— dibenzoylessigsäure (Japp und Lander) 533.
— dibenzoylmethan (Japp u. Lander) 533.
— dihydrooxytriasin (Harries) 102.
— diketotetrahydropyridindicarbonsäure (Band) 22.
— dimethylpyrazolon, Derivv. (Schuyten) 34. 642. — Krystallform (Winkler) 914.
— diparatolyltetrahydropyrazin, Krystallform (Artini) 754.
— dipiperidylguanidin (Hantzsch u. Mai) 96.
— essigsäure, optisch-aktive Derivv. (Walden) 746.
— galaheptosazon (Fischer) 1037.
— glyoxylsäure, Einw. auf Amine (Simon) 486.
— hydrazidoacetanilid (Rupe u. Heberlein) 489.
— hydrazidobenzylmalonsäurediäthylester (Goldstein) 216.
— hydrazidoessigsäure (Reissert) 103.
— hydrazin, citronen- u. weinsaures (de Vries) 1156. — Formylderiv. (Hirst u. Cohen) 531. — Rk. mit Chloressigäther (Reissert) 103. — reduzierende Wrkg. (Walther) 532.
— hydrazinbenzalaceton, Krystallform (Winkler) 915.
— hydrazinglyoxylsäure (Reissert) 103.
— hydrazinglyoxylsäureanilid (Rupe und Heberlein) 489.
— hydrazinoessigester (Harries) 102.
Phenyl-hydrazocyanaceton (v. Meyer) 527.
— hydrazon d. Mesoxalamids (Ruhemann u. Orton) 918.
— hydrazoncyanacetophenon (v. Meyer) 527.
— hydrazoncyanmethylketon (v. Meyer) 528.
— hydrazondiacetonitril (v. Meyer) 527.
— hydroxylamin, Vergiftung (Hirsch und Edel) 1168. — Wrkgg. (Lewin) 234.
— imidochlorkohlensäurephenylester (Hantzsch u. Mai) 95.
— indulin (Fischer u. Hepp) 218. 219.
— isocyanat, Einw. auf einige Säuren u. Ester (Haller) 442.
— kresylessigsäurelakton (Bistrzycki und Flatau) 46.
— mauvein (Fischer u. Hepp) 220.
— mesitylsulfid (Bourgeois) 829.
— methoxychinaldin (Koenigs u. Jaeglé) 129.
— methylbenzylidenpyrazolon, Krystallform (Winkler) 914.
— methyldimethylpyrazolon, Krystallform (Winkler) 914.
— methyldithiobiuramin (Fromm u. Junius) 107.
— methyldithiobiuret (Fromm u. Junius) 107. 108. — Kondensation mit Aldehyden u. Ketonen (Fromm u. Junius) 108.
— methylisoxazol (Goldschmidt) 405.
— methylmethoxybispyrazol, Krystallform (Winkler) 915.
— methylnitropyrazolon, Krystallform (Winkler) 914.
— methylpyrazolidon (Winkler) 913.
— methylpyrazolon (v. Pechmann) 480. — Krystallform (Winkler) 914.
— methylpyrazoloncarbonsäure (Ruhemann u. Morrell) 33.
— methylsulfoharnstoffcyanid (Fromm) 111.
— methylthiuret (Fromm u. Junius) 107.
— methyltriazolcarbonsäure (Jagerspacher u. Bamberger) 101.
— naphtylsulfide (Bourgeois) 829.
— naphtylsulfon, Derivv. (Hinsberg) 140.
— nitroisopropan (Konowalow) 760.
— nitromethan (Konowalow) 760; (Hollemann) 1151.
— nitropropan, Rk. (Konowalow) 772.
— nitrosotetrahydrochinolin (Königs und Meimberg) 130.
— oxycrotonsäure (Fittig) 442.
— oxymethyltriazol (Jagerspacher u. Bamberger) 101.
— oxyphenylaminomethan (Cohn) 91. —
— parakonsäure (Shields) 1075. — Reduktionsprodd. (Shields) 1075.
— phenylendiamin (Kehrmann, Tikhvinsky u. Fühner) 487.
— piperin (Scholtz) 136.
— propylmethylpyrazolon (Winkler) 913.
— pyrazol (v. Rothenburg) 361.

Phenyl-pyrazolin (v. Rothenburg) 361.
— pyrazolon (v. Rothenburg) 289.
— pyrazolonblau (v. Rothenburg) 290.
— pyrazolonrubazonsäure (v. Rothenburg) 289.
— pyrazolone, Konst. (v. Rothenburg) 37; (Claisen) 362; (Stolz) 529.
— pyrrole (Pictet u. Crépieux) 778.
— semicarbazid, Einw. v. Benzaldehyd (Young) 362.
— sulfid (Bourgeois) 829.
— thiobiazolinverbb. (Busch) 1125.
— tolylharnstoff (Dixon) 213.
— tolylketone (Limpricht) 395.
— tolylsulfide (Bourgeois) 829.
— tolylthiocarbamid (Dixon) 213.
— trianilphosphoniumverbindungen (Michaelis u. Kuhlmann) 793.
— urethanchlorphenylester (Hantzsch und Mai) 95.
— xylylketone (Limpricht) 397.
— xylylsulfide (Bourgeois) 829.
— xylylthiocarbamid (Dixon) 213.
Phenylen-diamin (Fischer) 106.
— diamin, Formylderiv. (Hirst u. Cohen) 531.
— diessigsäure (Bamberger u. Lodter) 822.
— essigpropionsäure, Derivv. (Einhorn u. Lumsden) 293.
Phloretin, Konst. (Ciamician und Silber) 304.
Phloroglucin, Kondensation mit Furfurol (Welbel u. Zeisel) 33.
Phonolithgesteine v. Montana (Pirsson) 1177.
Phosgen, Einw. v. Kaliumcyanid (Nef) 637.
Phosgenit v. Monteponi (Goldschmidt) 614.
Phosphate v. Algerien (Malbot) 944. — Best. d. Wirkungswertes (Paturel) 974. — Produktion u. Verbrauch (Levat) 874.
Phosphat-lager d. Insel Malta (Cooke) 246.
— vorkommen in Algier (Carnot) 459.
Phosphine (Michaelis u. Luxembourg) 792.
Phosphoniumverbindungen (Michaelis und Luxembourg) 792.
Phosphor, Best. im Eisen u. in Eisenerzen (Pattinson, J. u. H. S.) 252; bei gerichtlich-chem. Unterss. (Spica) 1095. — Darst. (Shearer u. Clapp) 267*. — physiolog. Wrkg. (Hauser) 999.
— eisensinter (Rau) 1012.
— kupfererz (v. Jeremejeff) 1009.
— säure, Best. (de Koningh) 62. — Best. kleiner Mengen nach d. Citratmethode (Runyan u. Wiley) 321; nach d. Molybdänmethode (Neubauer) 908; im Wein (Wirth) 946. — citratlösliche, Best. in Thomasmehlen (Wagner) 661. — lösliche, Best. in Thomasschlacken (Sani) 414. — — neue (Schwarz) 433. — wasserlösliche Best. (Kelman u. Meissels) 504. — wasserlösliche, Verh. gg. absorbierende Bestandteile d. Bodens (Gerlach) 839. — Verteilung in d. vegetabilischen Geweben (Pollacci) 230. — volumetrische Best. (Lindeman u. Motteu) 62.
Phosphorwasserstoff, Darst. (Retgers) 1066.
Phosphorylpiperidin (Michaelis) 135.
Photochemische Studien (Liesegang) [670].
Photographie, Jahrbuch für d. Jahr 1895 (Eder) [202]. — lichtempfindliche Papiere (Stiefel) [669]. — praktische, Lehrbuch (Miethe) [202].
Photographien, farbige, auf Seide (Ophoven) 550. — farbig hintermalte (Mottu) 550.
Phtalazin (Gabriel u. Müller) 488.
— benzylchlorid (Gabriel u. Müller) 489.
Phtaleïnschmelze (v. Rothenburg) 216.
Phtalid (Rivals) 88.
Phtalsäure, Ester u. gemischte Anhydride (Meyer) 400. — Phenylisocyanat (Haller) 216.
Phtalyl-chlorid (Rivals) 88.
— dithiocarbimide, Derivate (Dixon und Doran) 159. 395.
— hydroxylamin (Errera) 863.
Phyllotaonin (Schunck u. Marchlewski) 1126.
Physcihydron (Hesse) 497.
Phytolacca decandra, Farbstoff (Hilger u. Mai) 1083.
Phytolaccafarbstoff, Nachweis im Weine (Heise) 606.
Phytopathologie (Stoklasa) 831.
Pikolylmethylketon (Knudsen) 492.
Pikolinakrylsäure (Knudsen) 493.
— brompropionsäure (Knudsen) 493.
— milchsäure, Abkömmlinge (Knudsen) 492.
Pikrinsäure, krystallograph. Unters. (Brugnatelli) 753.
Pilocarpin (Herzig u. Meyer) 678.
Pilz-farbstoff, chinesischer (Geerligs) 469.
— sporenkeimung, Förderung durch Kälte (Eriksson) 876.
— verzuckerung (Wehmer) 876.
Pimelinsäure (Einhorn u. Lumsden) 292.
Pimelith (Goldsmith) 1177.
Pinakolinnitrimin (Scholl u. Born) 85.
Pinakone, Darst. durch Reduktion aromatischer Ketone (Elbs u. Schmitz) 287.
Pinen (Tiemann und Semmler) 119; (Bouchardat u. Tardy) 298. 490. — zum Carvakrol (Mead u. Kremers) 928.
Pinguit (Katzer) 879.
Pinol (Wallach) 1158.
Pinonsäure (Tiemann u. Semmler) 119. 787.
Pipecolin, Einw. v. H_2O_2 (Wolffenstein) 306.
Piperazin, Darst. (Chem. Fabr. auf Aktien) 1108*.
Piperazine (Stoehr) 35.
Piperidin, Einw. anorg. Chloride (Michaelis) 135.
Piperido-acetal (Stoermer u. Burkert) 137.
— aceton (Stoermer u. Burkert) 87.
— isobuttersäure (Stoermer u. Dzimski) 758.
— oxyisobuttersäureamid (Stoermer und Dzimski) 759.

Piperidyltetrahydronaphtylalkin (Bamberger u. Deicke) 824.
Piperine, künstl. (Scholtz) 135.
Piperinsäure, Aldehyd (Scholtz) 134.
Piperonalacetalamin (Fritsch) 132.
Piperonyl-akroleïn, Kondensationsprodd. (Scholtz) 135.
— säurenitril (Angeli u. Rimini) 965.
— vinylketocarbonsäure (Scholtz) 136.
Piperonylen-aceton (Scholtz) 136.
— acetophenon (Scholtz) 136.
— benztraubensäure (Scholtz) 136.
— malonsäure (Scholtz) 136.
Piperylaminoaceton (Angeli u. Rimini) 966.
Pipette (Stutzer) 273.
Pipette für Handels- und Fabrikslaboratorien (Boot) 843.
Placodin (Zopf) 680.
Plagioklase (v. Fedorow) 939.
Platin, Fällung durch Zinkstaub (Stiebel) 196. — primäre Lagerstätte im westlichen Ural (Muschkjetoff) 976; (Inostranzew) 976. — spez. Wärme (Bartoli u. Stracciati) 274. — volumetrische Best. (de Koninck) 186.
— äthylsulfitverbindungen (Klason) 440.
— diammoniakdipyridinverbindungen (Klason) 451.
— metalle, Alkalidoppelnitrite (Joly und Leidié) 211.
— phosphat, Bildung (Barnett) 16.
— schwarz, Okklusion v. O u. H (Mond, Ramsay u. Shields) 354.
— verbindungen, Konst. (Klason) 436.
Platoso-semiäthylaminplatosodipyridinchlorid, Krystallform (Sella) 756.
— semiaminaminplatosodipyridinchlorid, Krystallform (Sella) 756.
Plattenzählung, mikroskopische (Neisser) 165.
Plumbum aceticum, Prüfung (Schneider) 1052.
Polarisation, galvanische (Le Blanc) 748.
Polyazofarbstoffe aus α-Amidonaphtolsulfosäure, Darst. (Cassella & Co.) 703* — braune, aus Bismarckbraunsulfosäuren, Darst. (Oehler) 1184*. — aus Dioxynaphtoëmonosulfosäure, schwarze, Darst. (Ges. f. chem. Industrie) 270*.
Polybleisäuren, Erdalkalisalze, Darst. (Kafsner) 1024*.
Polymerisation d. Materie in d. 3 Aggregatzuständen (Delaite) 78.
Polyphosphorsäure, neue (Schwarz) 433.
Pomeranzenöl (Schimmel & Co.) 307.
Pregelwasser (Dräer) 898.
Prehnit (Graeff) 245.
Propanal (Barbier u. Bouveault) 158.
Propanon (Henry) 156.
Propenylparadibrombenzoësäure, Krystallform (Artini) 754.
Propioïn (Anderlini) 861.
Propionitril (Perrier) 295.
Propiontoluid (v. Niementowski) 300.
Propoxylbernsteinsäure, optisch-aktive (Purdie u. Bolam) 813.
Propyl-alkohol, normaler, Einw. v. Chlor (Brochet) 1113.
— glyoxalidin (Klingenstein) 28.
— ketobuttersäure (Wolffenstein) 307.
— mesitylen (Pöhl) 1073.
— mesitylensulfamid (Pöhl) 1073.
— mesitylensulfosäure (Pöhl) 1073.
— methylimidazolon (Künne) 815.
— phenol, Darst. (Bayrac) 1152.
— phenoxyamylamin (Granger) 137.
— phenoxyvaleriansäure (Granger) 137. — piperidin (Granger) 137. — Synthese (Granger) 137.
— toluol, Darst. (Bayrac) 892.
Proteïde d. Gerste (Osborne) 307. — der Roggensamen (Osborne) 50.
Proto-katechualdehydäthyläther, Darst. (Chem. Fabrik auf Aktien) 71*.
— physcihydron (Hesse) 497.
Prozesse, chem., Einleiten mittels glühenden Metalls (Ohmann) 1031.
Pseudakonitin, Konst. (Dunstan u. Carr) 536.
Pseudo-azimid (Michaelis u. Erdmann) 791.
— chroismus (v. Federow) 378.
— dicotoin (Ciamician u. Silber) 405.
— dicotoïn (Hesse) 972.
— leucit (Pirsson) 1157.
— malachit (v. Jeremejeff) 1009.
Psoromsäure (Zopf) 680.
Ptomaïn, colchicinartiges (Samelson) 464. — d. Seefischkadavers (Benyšek) 683.
Punktsysteme, regelmäfsige (Barlow) 939.
Purginsäure (Kromer) 790.
Pyrazincarbonsäure (Stoehr) 36; (Kalischer) 393.
Pyrazine (Stoehr) 35.
Pyrazol, krystallograph. Unters. (Winkler) 913.
— carbonsäuren (v. Rothenburg) 360.
— reihe, Isomeriefälle (v. Rothenburg) 216. — Kondensationen (Schuftan) 34. — synthetische Verss. (v. Rothenburg) 289. 360.
Pyrazolon-carbonsäureäthyläther (Ruhemann u. Orton) 919.
— derivate (Himmelbauer) 35.
Pyrazolone, Konst. (Ruhemann u. Morrell) 33.
Pyridin (Deninger) 94. — Alkylrhodanate, Darst. (Edinger) 204*.
— acetonchlorid (Knuttel) 895.
— acetoximchlorid (Knuttel) 895.
— derivate, Darst. aus aliphatischen Oximen (Scholtz) 448. — Synthese (Schiff u. Prosio) 894.
— reihe, Nitroverbb. (Weidel u. Murmann) 930. — Unterss. (Philips) 1161.
Pyridylpyrrole (Pictet u. Crépieux) 778.
Pyro-arseniate, Einw. v. HCl (Smith und Hibbs) 752.
— chlor v. Alnö (Holmquist) 457.

Pyro-galloltrikohlensäuremethylester (Syniewski) 762.
— gallussäure (Godeffroy) 159.
— glutaminsäure, linksdrehende (Artini) 755.
— katechindikohlensäuremethylester (Syniewski) 762. — siehe Brenzkatechin.
Pyrometer (Heräus) 425. 1025.
— phosphate, Einw. von HCl (Smith und Hibbs) 752.
— pseudakonitin (Dunstan und Carr) 536.
— weinsäure, Spaltung (Ladenburg) 24.
Pyrope, Zus. (v. John) 983.
Pyrrhoarsenit (Igelström) 733.
Pyruvinsäureester, Einw. primärer aromatischer Basen (Simon) 31.

Quarz, neue Formenkombination (Wallerant) 378. — Trennung v. anderen Modifikationen der Kiesels. (Lunge) 947. — vom Val Malenco (Rossignoli) 801.
— tinguaitporphyr (Pirsson) 1178.
Quecksilber, Abmessen kleiner Mengen (Liechti) 411. — Best. kleiner Mengen (Ishewski u. Radswizki) 803. — Nachw. im Harn (Jolles) 737. — spez. Wärme (Bartoli u. Stracciati) 274. — Trennung von Blei (Jannasch u. v. Cloedt) 64; v. Mangan (Jannasch u. v. Cloedt) 64; v. d. Metallen der Arsen- und Kupfergruppe (v. Uslar) 693; v. Wismut (Jannasch u. v. Cloedt) 64. — Verbindungswärme mit d. Elementen (Varet) 347. — verschiedene Spektren (Eder u. Valenta) 461.
— chlorid, Hydrolyse (Arctowski) 352. — Krystallographie (Arctowski) 888.
— cyanid, thermische Unterss. über die Verbb. mit d. Bromiden (Varet) 708. — Verbb. mit Chloriden (Varet) 591; den Jodiden (Varet) 993. — Wechselzers. mit d. Salzen der Alkalien und alkalischen Erden (Varet) 994.
— jodid, Einw. auf Thiosinnamin (Foerster) 994.
— luftpumpe (Neesen) 553. — Kombination mit der Kolbenluftpumpe (Spies) 1105.
— oxyd, rotes u. gelbes (Ostwald) 994.
— phenyldimethylpyrazolonchlorid (Schuyten) 34.
— salze, Bildungswärme (Varet) 16. — Umwandlung in Isomere (Varet) 16. 285.
— verbindungen (Varet) 16. 478.
Quercetin (Herzig) 133; (Perkin u. Pate) 406.

Racemat (Van't Hoff u. Goldschmidt) 566. — v. Scacchi (Van't Hoff, Goldschmidt u. Jorissen) 84.
Racemie (Marchlewski) 432; (Ladenburg) 747.
Rachitis, Ausscheidung d. Magnesia (Oechsner de Coninck) 177.
— kranke, Ausscheidung v. Kalk (Oechsner de Coninck) 574.
Raffinose, Einw. der Magen- und Darmschleimhaut (Pautz u. Vogel) 233.
Rahm, Verbuttern (Tiemann) 376.
— säuerungsmethoden (Friis, Lunde und Storch) 573.
Rapskuchen, Beurteilung (Werenskiold) 1130.
Rauhfutterarten (Kellner, Köhler u. Barnstein) 688.
Reagens, Beckendorff'sches (Moberger) 661. — Nylander's (Glan) 694; (Süfs) 844.
Reaktion, umkehrbare, erster Ordnung (Küster) 990. — Zincke's (Hirst und Cohen) 532.
Reaktionen, polymolekulare, Geschwindigkeit (Noyes) 988.
Realgar von Allchar (v. Foullon) 981.
Rechtsweinsäure, Salze, Krystallform (v. Kraatz-Koschlau) 917.
Refraktiou, siehe: Brechung.
Regenwässer v. Catania, Analysen (Basile) 973.
Regulierhahn (Hausdorff) 273.
Reis, Verfälschung (Schelenz) 1167.
— sorten, Zus. der in Frankreich eingeführten (Balland) 1007.
Resacetophenon (Perkin) 926. — Konst. (Gregor) 677.
— diäthyläther (v. Kostanecki u. Tambor) 725.
— monoäthyläther (v. Kostanecki u. Tambor) 726.
Resinotannol (Luz) 1171.
Resorcin, Einw. v. Chlorzink (Grimaux) 362. 863.
— dikohlensäuremethylester (Syniewski) 762.
— monoantipyrin (Patein u. Dufau) 963.
Resorcinöl (Bielajew) 1171.
Resorcylsäure, Derivv. (Perkin) 925.
Resorption des Kalkes (Rey) 837.
Retzian (Sjögren u. Mauzelius) 1173.
Revolverpipette (Stutzer) 273.
Rhabarber, Chemie (Hesse) 1088.
— stiele, Säuregehalt (Otto) 569.
Rhamnazin (Perkin und Pate) 406.
Rhamnetin (Perkin und Pate) 406.
Rhamnose, Ammoniakderiv. (de Bruyn u. van Leent) 1118.
Rheïn (Hesse) 1089.
Rheum, Nachw. im Harne (Proksch) 65.
Rhodamine zweibasischer o-Carbonsäuren, Überführung in stickstoffreichere Farbstoffe (Bad. Anilin- u. Sodafabr.) 583*.
Rhodaminimide, Sulfoss. aromatisch substituierter, Darst. (Bad. Anilin- und Sodafabrik) 807*.
Rhodamate, Edinger'sche, bakteriologische Unters. (Müller) 238.

Rhodan-salze, Darst. (Goldberg u. Siepermann) 1102*.
— verbindungen, Darst. (British Cyanides Comp.) 272*.
Ricinolsäurederivate, Konst. (Behrend) 757.
Ricinusöl, Nachw. im Perubalsam 620.
Roheisen, Best. d. S (Campredon) 61.
Rohrzucker, fraktionierte Gärung mit reinen Hefen (Hiepe) 934. — Gewinnung und Trennung (Wohl) 1099; durch Bariumorthoplumbat (Kassner) 1020. — Hydrolyse u. Best. (O'Sullivan) 358. — Inversion durch Mikroben (Fermi und Montesano) 712. — Invertierung im Dünndarm (Miura) 231. — Karamelkomponenten (Volmer) 67. — Ursache der Graufärbung (Herzfeld u. Goldbach) 666. Verbreitung in d Pflanzen (Schulze u. Frankfurt) 141. 830. — verfälschter 320. — Wasserbest. (Gunning) 948.
Rosanilin, Funktionen (Rosenstiehl) 93.
— cyanhydrat (Tortelli) 490.
Rose de naphtaline (Fischer u. Hepp) 222.
Rotierapparat (Wagner'scher (Omeis) 274.
Rotzbacillus (Semmer) 539.
Rotztoxin, Empfindlichkeit d. Tiere (Wladimirow) 1169.
Rubidium, Doppelhaloide (Pratt) 7.
Rüben, Zuckerverluste während der Aufbewahrung (Strohmer) 626.
— blätter, Einmietung (Herzfeld) 1098.
— blätterfütterung (Caspari) 974.
— müdigkeit, Bekämpfung durch Kalisalze (Hollrung) 1137.
— nematoden, schädliche Wrkgg. (Stoklasa) 831.
Rumänit (Istrati) 613.
Ruthenium, elektrolytische Best. (Smith u. Harris) 617.
Rutil, Vork. bei Freiberg (Bergeat) 243.

Saccharan, Darst. (Basler chem. Fabr.) 71*.
Saccharin (Kobert) 364; (Fritz) 1087. — Verh. zu den verschiedenen Enzymen (Riegler) 55.
— sorten, konservierende Wrkg. (Burkard u. Seifert) 243. — Wertbest. (Seifert) 187.
Saccharokolloide (Winterstein) 830.
Saccharomyces ellipticus (Rietsch u. Herselin) 871. — Enzyme (Fischer u. Lindner) 168.
Saccharose, charakteristische Rk. (Papasogli u. Dupont) 663.
Säure $C_5H_6O_3$ (Zincke) 526. — neue organische (Fenton) 891.
Säure-amide, aromatische, Hydrolyse (Sudborough) 42.
— azide der Fettreihe (Curtius) 820.
— fuchsin (Prud'homme) 92.
Säuren, flüchtige, Best. (Duclaux) 664. — thermochem. Beziehungen (Berthelot u. Rivals) 8. — ungesättigte, aromatische, Synthese (Heyl und Meyer) 489. — ungesättigte, Umlagerungen (Fittig) 442.
Safraninazofarbstoff, wasserlösl., Darst. (Ges. für chem. Industrie) 1184*.
Safranine (Ehrmann) 519. — Beziehung zu den Indulinen (Fischer und Hepp) 714; (Kehrmann, Tikhvinsky u. Fühner) 486; zu d. Mauveïnen u. Indulinen (Jaubert) 400. — Konst. (Nietzki) 94.
Safrol, Einw. von salpetriger S. (Angeli u. Rimini) 965.
Sagapen (Hohenadel) 500.
Sagaresinotannol (Hohenadel) 500.
Sakébereitung, die dabei beteiligten Pilze (Kosai u. Yabe) 877. — Brauerei (Wehmer) 173. 876.
Salben, antibakterielle Wrkg. (Breslauer) 799.
Salicin, Geschwindigkeit der Hydrolyse durch SS. (Noyes u. Hall) 1148.
Salicylaldehyd, Kondensationsprodukt mit Acetylamidophenylhydrazin (Riedel) 700*.
Salicylidenbisantipyrin (Schuftan) 35.
Salicylsäure, Aufsuchung im Wein (Spica) 418. — freie, Entdeckung (Griggi) 948. — in Radix (Senegal) Schneegans) 500. — Reduktion (Einhorn und Lumsden) 292.
— laktylamidophenylester, Darst. (Farbenfabriken) 879*.
Salipyrin (Strobel) 1088.
Salpetersäure, Best. in Düngemitteln (Edwards) 413. — Dest. (Hart) 324. — Hydrat (Veley) 10. — Kondensation (Hart) 323. — konzentrierte, Darst. (Frasch) 1024*.
Salpeter-vergärung (Burri u. Stutzer) 571.
— zerstörung (Burri u. Stutzer) 571.
Salpetrige Säure, neue Reagenzien (Denigès) 946. — Verh. in sehr verdünnten Lagg. (Ilosvay v. Nagy Ilosva) 734.
Salze, Bildg. durch Vereinigung der Anhydride (Berthelot) 81. — feste, Bildg. durch Vereinigung der gasförmigen od. flüssigen Bestandteile (Berthelot) 80. — thermische Bildg. (Berthelot) 80. — vermeintlicher Einfluss der Gelatine auf die doppelte Zers. (Cohen) 197.
Salzlösungen in Aceton, Elektrolyse (von Laszczynski) 3; Leitfähigkeit (v. Laszczynski) 3. — neutrale, Reduktionsvorgänge (Kippenberger) 434.
Salzsäure, Darst. aus Chloralkalien (Basset u. v. Baranoff) 1024*. — physiologisch-chemische Beobachtungen (Sjöqvist) 1127. — Elektrolyse (Oettel) 3.
— kondensation (Lasche) 383.
— kondensationstürme, Wassermesser (Schäler) 884.
Samosweine, Zus. (Cazeneuve u. Hugounenq) 193.
Sandelholzöl (Parry) 605. — verfälschtes (Pearmain u. Moor) 569.

Sandsteine, permische, Kontaktmetamorphismus (Salomon) 454.
Santonige Säure (Andreocci) 161. 569.
Santonin (Andreocci) 161. — Derivate, krystallographische Unters. (Bucca) 755
Sauerstoff, Atomrefraktion (Anderlini) 882. — Brechungsvermögen (Nasini und Carrara) 556. — oxydierende Eigenschaften (Besson) 339. — Ozonisierung (Schneller) 205*. — tetravalenter, in organ. Verbb. (Zecchini) 862.
Scammonin (Kromer) 228.
Schafmilch, Feststellung d. mittleren Zus. (Piccardi) 421.
Schilddrüsenexstirpation (Ducceschi) 570.
Schilddrüsenfütterung, Stoffwechselverbrauch (Bleibtreu u. Wendelstadt) 178.
Schimmelpilze an d. Trauben (Eckenroth u. Heimann) 875.
Schizomyceten, pathogene, Ursprung (Semmer) 589.
Schmalz, Analyse (Goske) 258. — Jodzahl (Van Itallie) 1094.
Schmelz-ofen, elektrischer (Borchers) 68.
— punkte, hochschmelzender org. Verbb., Best. (Michael) 473.
— wärme, latente (Deerr) 345.
Schmiedeeisen, Best. d. S (Campredon) 61.
Schmieröle, mineralische, Harzgehalt (Holde) 629. — Unters. (Holde) 1097.
Schneebergit (Eakle u. Muthmann) 800. 975.
Schriftfälschungen, Corpus delicti (Ankersmit) 1097.
Schüttelapparat (Omeis) 274; (Ulsch) 554.
Schwarz in der Baumwollfärberei (Duhem) 264.
Schweden, Wanderungen (Bechhold) 849.
Schwefel von Allchar (v. Foullon) 981. — Bestim. in gerösteten Kupfererzen und kupferhaltigen Schwefelkiesen (Keller u. Maas) 412; im Harn (Mohr) 184; mittels Natriumsuperoxyds (Edinger) 505; im Petroleum (Heusler) 61; in Pyriten (Lunge) 1055; in raffiniertem Kupfer (Heath) 1055; in Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen (Campredon) 61. — mit Bleiglanz von Truskowiec (v. Foullon) 981. — Brechungsvermögen (Nasini und Carrara) 556. — Darst. (Albright und Hood) 699*. — gediegener, in Michigan (Sherzer) 800. — Gewinnung (Goerlich u. Wichmann) 742*.
— alkali, Gewinnung (Goerlich u. Wichmann) 742*.
— ammonium, Ausschluss aus der qualitativen Analyse (Tarugi) 802.
— formation von Sicilien (Speria) 1008.
— kiese, Best. des S (Keller und Maas) 412.
— kohlenstoff, Wrkg. auf erschöpfte Kulturböden (Oberlin) 839.
— säure, Best. in den Verbrennungsprodd. des Leuchtgases (Collan) 320. — Fabrikation (Kienlen) 260. — freie, Best. im Leder (Jean) 421. — rauchende (Hill) 578.
Schwefel-seifen (Altschul) 911.
— silber, Leuchtempfindlichkeit (Rigollot) 428.
— thermen zu Ilidze (Karlinsky) 873.
— wasserstoff, Einw. auf Antimon-, Arsen- u. Tellurs. (Brauner) 434.
Schweflige Säure, Best. in Carbolpulvern (de Koningh) 1131, in d. Verbrennungsprodd. des Leuchtgases (Collan) 320.
Schwefligsäureanhydrid, Nachweis neben CO_2 und H_2SO_4 (Giacomelli) 545.
Schweinefett, Best. v. Acetylzahlen (Späth) 623. — Erkennung v. Baumwollsamenöl (Kenrick) 466. — Unters. (Mansfeld) 423.
Schweineschmalz, Analyse (Jean) 621. — Prüfung (Vogel) 845; (Weason) 845.
Schwerspat von Primaluna, Zwillingslamellierung (Philippi) 941.
Scopolamin (Luboldt) 896; (Fritz) 1087.
Scopoligenin (Luboldt) 896.
Scopolin (Luboldt) 896.
Seeschlick, Düngewirkung (Salfeld) 1130.
Seewasser, Filtration durch Holzstämme (Wilm) 56.
Sehpurpur, Darst. (Kühne) 51.
Seife, Best. des Gesamtalkalis (Wilson) 284. — Darst. (Grofs und Leitersdorfer) 206*.
Seifen, Darst. (Servellen) 851. — Fabrikation (Hill) 1104*. — Verh. in Gegenwart von W. (Krafft u. Wiglow) 1033. 1034.
Sekrete (Tschirch) 239. 500. 1170. 1089; (Maier) [669].
Sekundär-butylharnstoff (Dixon) 213.
— butylphenylharnstoff (Dixon) 213.
— elemente (Schoop) [670].
Selbstdesinfektion (Edinger) 237.
Selen, Best. im Meteoreisen (Warren) 61. — Verbb. mit Arsen (Clever u. Muthmann) 958.
Selenige Säure, Best. durch Kaliumpermanganat (Gooch und Clemons) 412. 576.
Selensäuren, Reduktion durch Jodwasserstoff (Gouch u. Reynolds) 751.
Selenwasserstoff, Bildg. (Pélabon) 709.
Semicarbazon (Tiemann u. Krüger) 781.
Semicarbazone (Wallach; Naschold) 721.
Semidin (Jacobson) 715.
Semidine, Derivv. (Fertsch, Marsden und Schkolnik) 765.
Senarmontit von Niddoris (Lovisato) 1011.
Senecin (Grandval u. Lajoux) 136.
Senecionin (Grandval u. Lajoux) 136.
Senföl, Best. (Foerster) 1133.
Serpentin von St. Lorenzen (Döll) 982.
Sesamöl, Nachw. im Olivenöl (Emilio) 187.
Siedepunkte (Kahlbaum) 428.
Siedeverzug (Wolpert) 332.

Silber, cyanhaltige Doppelsalze mit Quecksilber (Schmidt) 564. — Einw. von Silicium (Moissan) 1149. — Fällung durch Zinkstaub (Stiebel) 196. — im Kupfer u. im Kupferstein (Smith) 576. — metallisches (Liesegang) 265. — spez. Wärme (Bartoli u. Stracciati) 274. — Trennung von Eisen und Stahl (Warren) 663; von Mangan (Jannasch u. Kammerer) 254.
— halogensalze, Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln (Cohen) 994.
— metaplumbat (Grützner u. Höhnel) 993.
— oximidomethylisoxyazolon(Jovitschitsch) 1121.
— salze, Lösungs- u. Dissociationswärmen (Rudolphi) 346.
— sulfid (Gross) 353.
— verbindung, unfällbar durch Eiweifs u. NaCl (Liebrecht u. Röhmann) 1023*.
Silicium, Einw. auf Eisen, Chrom u. Silber (Moissan) 1149.
Silikate, krystallochemische Theorie (Wiik) 656.
Sillimanit (Katzer) 378.
Sklerotinsäure (Kobert) 176.
Smaragd, Aufschliefsen (Lebeau) 1150. — ägyptischer (Schneider u. Arzruni) 984. — Analyse (Lebeau) 1172.
Smithsonit (Eeakins und Stokes) 1013. — von der Grube Lüderich (Souheur) 732.
Sodalith (Luquer und Volckening) 459. — (Pirsson) 1177.
Spaltpilzarten, Wachstum auf Nierenextraktnährböden (Henssen) 168.
Spartein (Herzig und Meyer) 678; (Fritz) 1087.
Speichel, Einw. auf Stärkekleister (Hamburger) 164. — Vork. v. Rhodankalium (Munk) 834.
Speisefette, Beurteilung 1177.
— sirupe, klar bleibende (Herzfeld und Möller) 667.
Spektralanalyse fester Verbb. (de Gramont) 1055. — quantitative (Krüss, G. u. H.) 904. — von Mineralien (de Gramont) 462.
Spektroskop, Schlitz (Crookes) 2.
Spektroskopische Studien verschiedener Elemente (Stas) 883.
Spektrum, Interpretation (Stoney) 1145.
Spermintherapie (Poehl) 686.
Spessartin von Llano Co. (Melville) 1012.
Sphacelinsäurewirkungen (Grünfeld; Kobert) 175.
Sphacelotoxin (Kobert) 176.
Spiegel, silberbelegter, Darst. auf kaltem Wege (Lumière, A. u. L.) 190.
Spinell, durchsichtiger, blauer, v. Ceylon (Bauer) 245. — künstl. Darst. aus Silikatschmelzen (Morozewicz) 800.
Spirillenflora der Düngerjauche (Kutscher) 174.
Spirillum desulfuricans (Beyerinck) 169.
Spodiosit von Nordmarken (Nordenskjöld) 458.
Spongien, jodhaltige (Hundeshagen) 570.
Sprengstoffe, Darst. aus Salpeter u. Harzen (Wagner) 1104*.
Sprite, denaturierte (Petit) 1059.
Stärke, Abbau durch Oxals. (Lintner und Düll) 394. — angeblicher Einfl. der Eiweifskörper (Stärke) 1049. — Bestimm. (Dennstedt u. Voigtländer) 822. — dextrinartige Abbauprodd. (Bülow) 919. — diastatische Zers. (Mittelmeier) 163. — Einw. von Diastase (Ling und Baker) 438. 567. — Hydrolyse (Ost) 593.
— köner, Unterss. (Meyer) [741].
— sirup (Weber u. Mac Pherson) 319.
Stahl, Analyse (Forestier) 63. — Best. d. As (Stead) 252; des C (Peters u. Rost) 73; des S (Campredon) 61. — Härten (Ledebur) 961. — Oxydation (Tolomei) 992. — Trennung v. Au u. Ag (Warren) 663. — Untersuchungsmethoden (Wedding) 1057.
Stalagmometer (Duclaux u. Traube) 664.
Stallmist, Stickstoffverluste (Burri, Herfeldt u. Stutzer) 373.
Stativ, elektrolytisches (Peters u. Rost) 74.
Staurolith, Zus. (Penfield u. Pratt) 613.
Stein-kohlen, Berechnung des Heizwertes (Arth) 699.
— asche (Prost) 699.
— gasflamme, nicht leuchtende (Wright) 5.
— teerkohlenwasserstoffe, quantitative Trennung (Henriques) 190.
Steinsalz, blaues (Kreutz) 1012. — v. Kalusz u. Aussee (v. John) 983.
Stereocaulsäure (Zopf) 680.
Sterilisierung, bakteriendichter, automatischer Verschlufs (Pannwitz) 588.
Stickoxyd, Einw. auf Metallchloride (Thomas) 349; auf Salze (Auden u. Fowler) 886. — Reduktion durch Eisen od. Zink (Sabatier u. Senderens) 10. 710.
— disulfons. (Hantzsch u. Semple) 1123.
— schweflige Säure (Hantzsch) 1124.
— schwefelsaures Kali (Divers u. Haga) 12.
Stickoxydul, Absorption in W. u. in Salzlagg. (Gordon) 957. — Einw. auf Metalle u. Metalloxyde (Sabatier und Senderens) 886.
Stickstoff, atmosphär., Fixation (Wyatt) 1016. — Best. (E.) 1056; in d. Aminen (Van Dam) 1131; in Düngemitteln (Sherman) 321; nach Kjeldahl (Causse) 184; (Dyer) 185. 576; Wilfarth (Liechti) 411. — Brechungsvermögen (Nasini u. Carrara) 556. — Chemie (Menschutkin) 277. — Spektrochemie (Brühl) 1027. — elementarer, Verwertung durch den Senf (Pfeiffer u. Franke) 841. — Verb. mit d. Elementen des Schwefelkohlenstoffs (Berthelot) 209. — volumetrische Best. (de Koninck) 186.

Stickstoff-ernährung von Albus glutinosa (Hiltner) 682.
— gleichgewicht (Voit u. Korkunoff) 53.
— peroxyd, fl., Dissociation (Cundall) 523.
— umsatz, Ausnutzung im tierischen Organismus (Wicke u. Weiske) 835.
Stilbazoniumbase (Fertsch, Marsden und Schkolnik) 766.
Stilben derivate (Sudborough) 1080.
— dibromüre (Wislicenus u. Seeler) 1156.
Stoffwechsel, Änderungen durch O-Mangel (Reale und Boeri) 1128. — Einw. der Schilddrüse (Roos) 836. — der marschierenden Soldaten (Zuntz und Schumburg) 309.
— lehre (Munck) 835.
Strontium-nitrat, Mischkrystalle mit -chlorat (Traube) 588.
— oxybromid (Tassilly) 210.
— oxyjodid (Tassilly) 210.
Strukturen, homogene starre (Barlow) 609.
Strychnin, forensische, Unters. (Mankiewicz) 1194. — Nachw. (Looff) 949.
— vergiftung der Hühner (Vogel) 235.
Styphninsäure (Hohenadel) 500.
Styrol, Einw. d. salpetrigen Säure (Sommer) 111.
Sublimat, Einw. v. Jod (Schuyten) 858.
— papier, Best. des Gehaltes (Éresque u. Lahadie) 662.
Succinazid (Curtius) 820.
Succinimide, am Stickstoff substituierte, Beständigkeit (Miolati u. Longo) 85.
Succinit (Helm) 181. — rumänischer (Istrati) 613.
Succinjodimid, Krystallform (Traube) 709.
Succinyl-dithiocarbimide, Derivv. (Dixon u. Doran) 159. 395.
— hydroxamsäure (Errera) 862.
— hydroxylamin (Errera) 862.
Südweine (Maier) [669].
Süfsweine, österreich-ungarische (Roesler) 513. — Verhältnis v. Dextrose u. Lävulose (König) 262.
Sulfanildibenzoësäure (Remsen u. Kohler) 45.
Sulfanilsäure, Thioderivv. (Walter) 495.
Sulfate, Nachw. (Smith) 463.
Sulfhydrylaminouracil (Weidel u. Niemilowicz) 921.
Sulfide, aromatische (Bourgeois) 828.
Sulfidschwefel, Best. (Bloxam) 575.
Sulfitcelluloseablaugen (Kumpfmiller und Schultgen) 472*.
Sulfite, Darst. (Payelle u. Sidler) 205*. — — Nachw. (Smith) 463.
Sulfobenzoësäure, Einw. v. Anilin (Remsen u. Kohler) 44. — Einw. von Anilin und Toluidinen (Remsen u. Coates jun.) 43. — isomere Chloride (Remsen) 43. — Trennung der 2 Chloride (Remsen und Saunders) 45.
Sulfobrombenzoësäuredichlorid (Böttinger) 893.
Sulfocyanide, Fabrikation (Albright und Hood) 805*.
Sulfocyansäure, Verh. zu d. Magenfermenten (Wróblewski) 497.
Sulfohydrazi-methylencarbonester (v. Pechmann) 761.
— methylencarbonsäure (v. Pechmann) 761.
— methylendisulfonsäure (v. Pechmann u. Manck) 1043.
Sulfonal (Strobel) 1088.
Sulfophosphazoverbindungen (Michaelis u. Kärsten) 100.
Sulfoxylphenylhydrazoncyanessigester (Marquardt) 601.
Sulfonaphtaleïne (White jr.; Jones) 926.
Sulfonverbindungen, krystallographische Unterss. (Brugnatelli) 754.
Sumpfwiesen, Futter (Reminolfi) 841.
Superoxydelektroden (Tower) 985.
Superphosphate, Anw. (Joffre) 874. — maßanalytische Best. (Kelman und Meissels) 504. — Veränderlichkeit in d. Zus. (Casali) 840.
Superposition, optische (Walden) 746.
Sulfonfluoresceïn (White jr.) 926.
Sylvin v. Stafsfurt (Schimpff) 980.
Symmetrie, molekulare (Ladenburg) 747; (Groth) 1028.
Symmetrieaxe, dreizählige, Rationalität (de Souza-Brandão) 610.
Symmetriezentrum (Becke) 939.
Syndiazobenzolsulfonsäure (Hantzsch und Gerilowski) 818.
Syndioxydihydrocampholensäure (Tiemann) 787.
Syngenit (Mügge) 245.
Syngonieart (v. Fedorow) 940.
Synisonitrosoacetessigester (Jovitschitsch) 1121.
System, periodisches (Seubert) 557; (Rung) 1028; (Gladstone) 1111.

Tabak, Düngungsverss. (Passerini) 841.
Tabakpflanze (Behrens) 841.
Talg, Best. v. Acetylzahlen (Späth) 628. — chinesischer (Hobein) 620.
Tannin (Fajans) 577. — Best. durch Metalloxyde (Krug) 1090; im Wein (Vigna) 420; (Manceau) 1133.
Tartrate, komplexe (Kahlenberg) 705.
Taubendünger (Schulze) 1129.
Tautomerie (Marckwald) 429; (von Pechmann) 1077. — Hypothese (Nef) 641.
Technologie, chem., Handbuch (Dammer) [388].
Teerfarbstoffe, Nachw. im Wein (Sostegni u. Carpentieri) 578.
Tellur, Atomgew. (Brauner) 483.
— säure, Reduktion im Organismus (Beyer) 311.
Temperatur, kritische (Knietsch) 5. — kritische, Best. (Altschul) 1080.

Tensiometer (Wanklyn) 886; (Wanklyn u. Cooper) 1180.
Terebinsäure (Tiemann u. Semmler) 120.
Terephtalsäure (Haller) 217.
Terpantriol (Baeyer u. Blau) 790.
Terpene (Wallach) 114. 117. 567.
Terpenol, Derivv. (Baeyer u. Blau) 788.
Terpenreihe, Isomerien (Wallach) 721. — Ortsbest. (Baeyer) 401. 788.
Terpenylsäure, Konst. (Fittig u. Wolff) 1034.
Terpin, Oxydation (Tiemann u. Schmidt) 446.
Terpineol, Konstitutionsbest. (Wallach) 444. — Oxydation (Tiemann u. Schmidt) 446.
Terpinhydrat (Tiemann und Schmidt) 782. — Oxydation (Tiemann u. Schmidt) 446.
Terpinol, optisch aktives (Semmler) 788.
Tetra-acetylphloretin (Ciamician u. Silber) 804.
— äthylamidophenoxazin (Möhlau) 160.
— äthyldiamidoazonaphtalin (Cohn) 930.
— alkyldiamidoazonaphtalin (Cohn) 929.
— benzolsulfonphenylendiamin (Hinsberg u. Strupler) 642.
— bromkrotonsäure (Pinner) 758.
— chlorpropan (Szenic u. Taggesell) 1114.
— hydrocarvon (Wallach) 722.
— hydrochinolinmethylat (Ladenburg) 131.
— hydronaphtylamin, Einw. d. Cyanessigesters (Benedicenti) 973.
— hydronaphtyloxamsäure (Benedicenti) 973.
— hydronaphtylenglykol (Bamberger und Lodter) 822.
— hydronaphtylenoxyd (Bamberger und Lodter) 822.
— jodphenolphtaleïn (Lieven) 541.
— methyldiamidoazonaphtalin (Cohn) 929.
— methyldixanthylen (Gurgenjanz und v. Kostanecki) 721.
— methylendipiperidid (Pöhl) 761.
— nitrocarbanilid (Struve u. Radenhausen) 866.
— oxynaphtalin (Zincke u. Schmidt) 124.
— oxynaphtalindihydrür (Liebermann) 800.
— phenoxychinon (Jackson und Grindley) 924.
— phenoxyhydrochinon (Jackson u. Grindley) 924.
Tetrazol, Derivv. (Thiele und Ingle) 602.
— carbonsäure (Thiele u. Ingle) 603.
— natrium (Thiele u. Ingle) 603.
Tetrazoliumbasen, Konst. (v. Pechmann u. Wedekind) 601.
Tetrazosalze, beständige sulfosaure, Darst. (Becker) 71*. — der unterschwefligen Säure, Darst. (Becker) 206*.
Tetrazyl-azoimid (Thiele u. Ingle) 603.
— hydrazin, Derivv. (Thiele u. Ingle) 603.
— semicarbazid (Thiele u. Ingle) 603.
Tetrinsäure, Konst. (Wolff) 673.
Tetrolsäure (Szenic u. Taggesell) 1115. — Addition v. Brom (Pinner) 758.
Tetronal (Fritz) 798.
Thalleiochinreaktion (Kraft) 844.
Thallium, biolog. Wirkg. (Curci) 838. 998. — Doppelhaloide (Pratt) 7. — im Eisenglanz d. Sjögrube (Igelström) 981.
— tartrate (Scharizer) 711.
Theobromin, Ausscheidung im Harn (Rost) 654. — Verh. im Organismus (Albanese) 234. — Verwandlung in methylierte Harnss. (Fischer) 1068.
Thermochemie d. organ. Säuren (Berthelot) 884. — d. stickstoffhaltigen organ. Verbb. (Berthelot) 884.
Thermodie (Fritz) 1038.
Thermometer, Reduktion d. Angaben (Grützmacher) 334. — mit weitgehender Skala (Raikow) 954.
Thermostaten für gärungsphysiologische u. bakteriolog. Arbeiten (Stutzer u. Burri) 953.
Thiäthylamin, quadrimolekulares (Lengfeld u. Stieglitz) 1123.
Thiamine (Lengfeld u. Stieglitz) 1123.
Thiazine (Ehrmann) 519.
Thiazinfarbstoffe, blaue, beizenfärbende Darst. (Farbenfabriken) 1064*.
Thiazolderivate, Bildg. aus Harns. (Weidel u. Niemilowicz) 921. — Darst. (Busch) 390*.
Thio-carbonyldibenzenylamidoxim (Krümmel) 773.
— carbonyldihomobenzenylamidoxim (Krümmel) 773.
— diäthylamin (Michaelis) 135.
— dimethyluramil (Fischer u. Ach) 1046.
— essigsäure, Darst. (Tarugi) 60. 504; (Schiff) 182. — Verh. gg. Salzsäg. (Tarugi) 183. 504.
— form (Fritz) 798.
— harnstoff, Substitutionsderivv. (Dixon) 213. 394.
— hydantoine (Andreasch) 921.
— hydantoinessigsäure (Andreasch) 921.
— phen, Spaltung durch Piperidin (Pöhl) 761.
— phenreihe, Orthosubstitutionsprodukte (Keiser) 482.
— pseudoharnsäure (Fischer u. Ach) 1044.
— sapole (Altschul) 911. 1088.
— schwefelsäure, Zersetzungsprodukte (Vaubel) 857.
— semicarbazide, stereoisomere (Marckwald) 161.
— sinnamin, Einw. auf Quecksilberjodid (Foerster) 994.
— sulfate, Nachw. (Smith) 463.
— tolen, Substitutionsprodukte (Keiser) 482.
— uramil (Fischer u. Ach) 1044. 1045.
Thionyl-azoamidotoluol (Michaelis und Erdmann) 791.
— benzolazonaphtylamin (Michaelis u. Erdmann) 791.
— diäthylamin (Michaelis) 135.

Thionyl-naphtylazonaphtylamin (Michaelis und Erdmann) 791.
— naphtylendiamin (Michaelis u. Erdmann) 791.
— piperidin (Michaelis) 135.
Thioxen (Kitt) 484.
— carbonsäureamid (Kitt) 484.
Thomaskonverter, Auskleidung (Ljunggren) 666.
Thomasschlacke, Best. d. citratlöslichen Phosphors. (Wagner) 661; d. löslichen Phosphors. (Sani) 414; in d. Phosphaten (Lasne) 415. — Reduktion (Richards) 13.
Thoriumdioxyd, Einw. von PCl_5 (Smith u. Harris) 590.
— frage (Ling) 590.
— haltige Mineralien (Schmelck) 944.
Thujamenthon (Wallach) 721.
Thujon (Wallach u. Scharfenberg) 115; (Wallach) 721.
— oxim (Wallach u. Scharfenberg) 115.
— tribromid (Wallach u. Conroy) 116.
Thymol-phtalid, Darst. (Jakimowicz) 762.
— reihe, Verbb. (Wallach und Neumann) 447.
Thyreden (Knoll & Co., Kocher, Haaf jr. u. Traczewski) 1054.
Thyreoidea, Bestandteile (Schaerges) 52.
Thyreoprotеïd (Notkin) 230.
Tiefwässer, Eisen- u. Schwefelwasserstoffgehalt (Rosenblum) 318.
Tierzelle, osmotische Eigenschaften (Overton) 726.
Titan, Best. (Hillebrand) 844. — Darst. u. Eigenschaften (Moissan) 1068. — geschmolzenes, Darst. (Moissan) 704*. — N-Verbb. (Emich) 436.
Titanit vom Rauris (Palache) 976.
Titerstellung v. Säuren (Perman u. John) 411 (Richmond) 412.
Tolidin (Jacobson) u. Fabian) 1156.
Toluacetodinitril (v. Meyer) 528.
Tolualloxasin, Oxydation (Kühling) 772.
Tolubalsam, Prüfung auf Kolophonium (Hirschsohn) 694.
Toluidin, Formylderiv. (Hirst u. Cohen) 531. — Kondensation mit Diketonen u. Ketonsäureestern (Kulisch) 867.
— osposafranin (Kehrmann, Tikhvinsky u. Führer) 487.
Toluido-benzylmalonsäurediäthylester (Goldstein) 216.
— oxynaphtochinon (Zincke u. Wiegand) 126.
— toluchinon (Heber, Henrich u. Schwarz) 768.
Teluol, Disulfonss. (Wynne u. Bruce) 530.
— azokresetole, Reduktion (Heber, Henrich u. Schwarz) 768.
— azophenetol, Reduktion (Düsterbehn, Klein u. Schkolnik) 766.
— azophenolisobutyläther, Reduktion (Düsterbehn, Klein, Schkolnik) 768.
Toluol-sulfonanilid (Remsen u. Kohler) 45.
— thiosulfonsäurethioanhydrid, Krystallform (Brugnatelli) 754.
Tolupropiodinitril (v. Meyer) 528.
Toluyl-benzoësäure (Limpricht) 41.
— chlorid, Bildungswärme (Rivals) 9.
— succinimid (Miolati u. Longo) 86.
Tolyl-anilphosphoniumverbindungen (Michaelis u. Kuhlmann) 792.
— benzoyldiketohydrinden (Braun) 298.
— bromdiketohydrinden (Braun) 297.
— dibenzylthioharnstoff (Dixon) 213.
— diketohydrinden (Braun) 297.
— hydrazin, Formylderiv. (Hirst u. Cohen) 531.
— mesitylsulfid (Bourgeois) 829.
— naphtylsulfide (Bourgeois) 830.
— xylylsulfide (Bourgeois) 829.
Topas (Thaddéeff) 732. — Zus. (Penfield u. Minor jr.) 615.
— krystalle aus Japan (Moses, Waller, Hinman u. Matthew) 658.
Topfcurare (Boehm) 1085.
Torf, Best. d. Trockensubstanz (Puchner) 804.
Toxalbumine, Fällung durch Nucleïns. (Tichomiroff) 903.
Toxin des Rotzes (Wladimirow) 1169.
Toxine, Einfl. auf d. Nachkommenschaft (Charrin) 574.
Traganthlösungen, Unters. d. Zähfl. (Lunge u. Zilchert) 504.
Trauben, Zus. (Girard u. Lindet) 510.
— most, Einfluſs v. schwefliger Säure (Wischin u. Libutti) 627.
— säure, Spaltung (Van't Hoff, Goldschmidt u. Jorissen) 84.
— zucker, Best. (Riegler) 322. — densimetrische Best. im Harne (Lohnstein) 952. — Nachw. (Grigge) 322. — Vork. im Blut (Miura) 282.
Trehalose (Fischer) 314.
Tri-acetonglucoheptit (Speier) 1036.
— acetonmannit (Fischer) 41.
— acetonsorbit (Speier) 1036.
— acetyltetrazylhydrazin (Thiele u. Ingle) 603.
— amidophenyltolylketon (Limpricht) 396.
— azonitrobenzol (Peratoner und Oddo) 864.
— azotüre, Zers. (Peratoner u. Oddo) 864.
— benzalidit (Fischer u. Fay) 760.
— benzoyldiamidodimethylamin (Duden u. Scharff) 1042.
— benzyltetrazylhydrazin (Thiele u. Ingle) 604.
— benzylthioharnstoff (Dixon) 213.
— bromamidophenylpropionsäure (Meyer) 47.
— brombutters. (Valentin) 1114.
— bromchinolin (Claus u. Wolf) 130.
— bromkrotonsäure (Pinner) 758.
— bromoxymethylpropan (Lespieau) 212.

Tri-bromphenylazocarbonsäure (Widman) 771.
— brompropylen (Lespieau) 211.
— chlorbuttersäure (Szenic und Taggesell) 1114.
— chlormethylpurin (Fischer) 1069.
— chlormethylschwefelchlorid Darst. (Klason) 1102*.
— chlornaphtalin (Armstrong u. Wynne) 122.
— cykloacetonsuperoxyd (Wolffenstein) 715.
— halogenbuttersäuren (Valentin) 1114.
— kresol (Fritz) 798.
— methylamidocollidin (Knudsen) 493.
— methylaminchlorhydrat, Darst. (Brochet u. Cambier) 30.
— methylbenzoylpropionsäure (Meyer) 48.
— methylbernsteinsäure (Auvers, Oswald u. Thorpe) 97; (Tiemann u. Semmler) 120.
— methylentriamin (Duden u. Scharff) 1042.
— methylentrimethyltriamin (Duden und Scharff) 1042.
— methylharnsäure (Fischer u. Ach) 1047. 1068.
— methyloxytetrahydronaphtylammoniumhydroxyd (Bamberger u. Deicke) 824.
— methylphenylendiamin (Fischer) 107.
— methylpyrazol (v. Rothenburg) 361.
— methylpyrazolon (v. Rothenburg) 291.
— methylpyridin (Knudsen) 492.
— methylthioharnstoff (Dixon) 213.
— methylenbernsteinsäuren (Auwers und Oswald) 19. 20.
— methylendiamin (Hinsberg u. Strupler) 643.
— methylendipiperid (Töhl) 762.
— natriumphosphat (Löwenherz) 988.
— nitrobenzol, Bildung aus Nitromalonsäurealdehyd (Hill u. Terray) 1117. — symmetrisches (de Bruyn u. van Leent) 1150. — symmetrisches, Verbb. (Van Romburgh) 291.
— nitrochlorxylol (Klages u. Knoevenagel) 815.
— nitrosotrimethylentetramin, Reduktion (Duden u. Scharff) 1041.
— nitroxylidin (Klages u. Knoevenagel) 815.
— oxybenzylidentriamidotrimethylentriamin (Duden u. Scharff) 1041.
— oxychinolin (Diamant) 930.
— oxyhexahydrocymol (Tiemann u. Semmler) 783.
— oxyhydrocymol (Wallach) 118.
— oxynaphtalinsulfosäure, Darst. (Farbenfabriken) 72*.
— oxynitrobutan (Henry) 525.
— oxyterpan (Baeyer u. Blau) 790.
— phenyläthanolon (Delacre) 677.
— phenyläthanon (Delacre) 677.
Tri-phenylakrylsäure (Heyl u. Meyer) 489.
— phenylbrommethanon (Delacre) 678.
— phenylcarbinol, neue Bildungsweisen u. Darst. (Frey) 966.
— phenylguanidin (Hantzsch u. Mai) 95.
— phenylmethanderivate (Ehrmann) 518. — neue Synthesen (Walter) 326.
— phenylmethanfarbstoffe, beizenfärbende, Darst. aus Aldehydooxycarbonss. (Chem. Fabr. auf Aktien) 208*. — sulfonierte (Prud'homme) 92.
— phenyltetrahydropyrasin, Krystallform (Artini) 754.
— phenylthiënylmethan (Weisse) 399.
— phylit (Penfield u. Pratt) 1173.
— piperidinäthylphosphoniumjodid (Michaelis u. Luxembourg) 792.
— piperidinmethylphosphoniumhydroxyd (Michaelis u. Luxembourg) 792.
— piperidinmethylphosphoniumjodid (Michaelis u. Luxembourg) 792.
— piperidinphosphin (Michaelis u. Luxembourg) 792.
— piperidinphosphinoxyd (Michaelis) 135.
— thioallophansäureester (Fromm) 765.
— sulfooxyazosäure (Hantzsch u. Semple) 1124.
Trigonellin (Marino-Zuco u. Vignolo) 138.
Trional (Fritz) 798.
Trinkwasser, keimfreies, Darst. (Bassenge) 898; Gewinnung durch Zusatz v. Chlorkalk (Lode) 1002.
Trisazofarbstoffe, Darst. unter Anw. von ν-Amidonaphtolsulfos. (Cassella & Co.) 703*. — aus Homologen des Diamidoazobenzols, Darst. (Aktienges. f. Anilinfabr.) 1148*.
Trockenapparat mit konstanter Temperatur (Ulsch) 331.
Tropinsäure, Bildungsweise (Willstätter) 724.
Tuberkelbacillen (Spengler) 497; (Lubinski) 874. — Nachweis in der Milch (Arnell) 175; im Sputum (Amann) 169.
Tuberkelbacillus (Semmer) 539.
Tubocurare (Boehm) 1084.
Tubocurarin (Boehm) 1086.
Tumenole, Trennung in Sulfone u. Sulfonsäuren (Helmers) 744*.
Tumenolpräparate (Fritz) 798.
Turanose (Fischer) 814.
Turmalin (Katzer) 378. — v. Colfax (Melville) 1012. — aus New-Yersey (Eakle) 614.
Turnbull's Blau (Messner) 350.
Turpethin (Kromer) 495.
— säure (Kromer) 790.
Turpethol (Kromer) 790.
— säure (Kromer) 790.
Tussol (Fritz) 798.
Typhus, Verbreitung durch Butter (Rowland) 875.
Tyrothrixarten (Winkler) 1050.

Über-chlorsäure, Best. (Kreider) 905. — Darst. (Kreider) 280. 563.
— mangansäure, elektrische Leitfähigkeit u. Affinität (Lovén) 335.
— schwefelsäure (Elbs) 476. — Bildung (Elbs und Schönherr) 750. — im Bleisammler (Schoop) 881.
Umbelliferon (Hohenadel) 500.
— sagaresinotannoläther (Hohenadel) 500.
Umwandlungs-punkte, Best. auf elektrischem Wege (Baur) 1030.
— temperatur des Salpeters (Bellati und Lussana) 749.
Undekanonoximsäure (Welander) 212.
Undekanoximsäure (Welander) 212.
Undekolsäure (Welander) 212.
Ungarsüfsweine, Analyse (Elsner) 187.
Universaltischchen (v. Fedorow) 938.
Unterschweflige Säure, freiwillige Zers. (Holleman) 279.
Uran, Best. (Fresenius u. Hintz) 693.
— dioxyd (Smith u. Matthews) 751.
— haltiges Mineral (Nordenskjöld) 381.
— oxynitrid (Smith u. Matthews) 751.
Uranylchlorid, Doppelsalz mit Cäsiumchlorid (Wells u. Boltwood) 751.
Ureïde, Affinitätsgröfsen (Trübsbach) 31. — biologische Wrkg. (Lusini) 311. 727. 838.
Ureometer, neues (Mercier) 410.
Urethan, Einw. v. Benzoylchlorid (v. Pechmann u. Vanino) 1048.
Urobilin, Nachw. im Harn (Jolles) 846.
Uropherin (Fritz) 1088.
Urotropin, therapeutische Anw. (Nicolaier) 902.

Valeriansäure (Wanklyn u. Cooper) 17.
Vanadin in den Kohlen von Yauli (Torrico y Meca) 945.
— pentoxyd, maßanalytische Best. (Friedheim u. Euler) 738.
— salze, Einw. von HCl (Smith u. Hibbs) 752.
— verbindungen als Entwickler (Liesegang) 1140.
Vanillin, Darst. (Auger u. de Boissieu) 39; (Chem. Fabrik auf Aktien) 70*. 880*; (Majert) 880*. — Homologe, Darst. (Chem. Fabrik auf Aktien) 328*. 880*. — Synthese (Fajans) 567.
— essigsäure (Gassmann u. Krafft) 773.
— säure (Fajans) 567.
Vasogen (Buwa; Kottmeyer) 243.
Ventilpipette (Bock) 746.
Verbindungswärme v. Stoffen im flüssigen und festen Zustande (Pickering) 76.
Verdünnungs-gesetz v. Salzen (van't Hoff) 1147.
— wärme, Formel (van Laar) 1147.
Vergiftung durch Nitrobenzol (Schild) 1168. — durch Phenylhydroxylamin (Hirsch u. Edel) 1168.
Verschimmeln des Brotes (Welte) 543.
Verseifung (Brühl) 762; (Wegscheider) 1031.
Vesuvian (Klein) 455. — Pseudomorphosen nach Epidot (v. Jeremejeff) 1010. — aus Tenneberget (Weibull) 978.
Vibrionen, choleraähnliche (Gotschlich) 904.
— flora der Düngerjauche (Kutscher) 174.
Vinylderivv. (Meulenhoff) 1128.
Viskosimeter (Wender) 2; (Lunge u. Zilchert) 504.
Volemit (Fischer) 759.
Vorlesungsapparat (Hodgkinson) 1026.

Wachskompositionen, Best. (Buchner) 664.
Wachsöl, Bestandteil (Kromer) 851.
Wägerohr (Vandenberghe) 73.
Wärme, spez., einiger Metalle (Bartoli u. Stracciati) 274; des Hg (Bartoli und Stracciati) 274; überschmolzener Salze (Bruner) 344. — strahlende, in hygienischer Hinsicht (Rubner) 58. 235. 315. 317.
— störungen beim Vermischen von Fll. (Ladenburg) 747.
Wässer, Sterilisation durch Ozon (Van Ermengem) 999.
Wage, neue Form (Phillips) 410. — zur raschen Ermittelung des spez. Gew. im Safte von Mutterrüben (Komers) 510.
Wagen mit Spiegelablesung nach Kuhlmann (Gerland) 410.
Wandmalereien, wetterbeständige (Keim) 856*.
Wasser, Best. in Ammonsulfat (Hughes) 412; in Rohzuckern (Gunning) 948; im Wein (de Cillis) 849. — destilliertes (Eschbaum) 239. — Enteisenung (Lübbert) 900. — d. Pegnitz, Verunreinigung (Kämmerer u. Schlegel) 318. — d. Pregels (Dräer) 898. — s.: Grundwasser, Tiefwässer, Trinkwasser etc.
— bad (Bau) 1106.
— liane, Saft (Hébert) 931.
— probe aus d. Gaukhane-See in Persien (Heider) 687.
— proben aus Persien (Natterer) 686.
— stoff, kritische Temperatur (Natanson) 150. — kritische Temperatur und Siedepunkt (Olszewski) 477. — Vork. in der Atmosphäre (Phillips) 1065.
— stoffsuperoxyd, Best. (Riegler) 545. — Reagenzien (Ilosvay v. Nagy Ilosva) 734. — Rk. mit Jodwasserstoff (Noyes) 989. — spez. Wärme (Spring) 335. — Verh. in sehr verd. Lsgg. (Ilosvay von Nagy Ilosva) 734. — Zers. durch Silberoxyd (Riegler) 545. — Zersetzungsbedingungen (Spring) 858.
— untersuchung, bakteriologische (Marpmann) 167.

Wavellit von Florida (Moses und Luquer) 658.
Wein, Analyse (Halenke und Möslinger) 511. — Bestimm. der flüchtigen Säuren (Burcker) 194; des Glycerins (Partheil) 848; des Glycerins und Mannits (Mancuso-Lima u. Sgarlata) 420; d. Phosphorsäure (Wirth) 946; des Tannins (Vigna) 420; (Manceau) 1133. — Einfl. der Luft (Martinand) 1100. — Nachw. v. Alaun (Georges) 416; von Fluor (Nivière und Hubert) 251; von Salicyls. (Spica) 418; von Teerfarbstoffen (Sostegni u. Carpentieri) 578. — Wrkgg. d. Alaunzusatzes (Sestini) 384. — flüchtige Säuren (Jay) 261. — Flüssigkeitsgrad (Carles) 261.
— bergsboden, Ansiedelung guter Hefen (Müller) 1138.
— gummi (Nivière u. Hubert) 628.
— hefen, Eigenschaften u. Anw. (Müller) 1138. — reine (Bernheimer) 650.
— most, Einw. der Luft (Martinand) 325.
— rebe, Saft (Hébert) 931.
— rückstände, Verwertung (dal Piaz) [668].
— säure aus Rohrzucker (Phipson) 1036.
— steinsäure, Nachweis mittels Resorcin (Denigés) 256.
— statistik für 1898 (Moritz) 515.
— trauben, Zus. (Girard u. Lindet) 510.
Weifsblech, Analyse (Lunge) 418.
Weizen, Beurteilung der einzelnen Mahlprodd. (Dennstedt u. Voigtländer) 625.
Welle, elektrische (Schmitz-Dumont) 881.
Werkblei, Entsilberung (Hasse) 850.
Willemit, Krystallisation (Penfield) 614.
Wintergrünöl, künstl. (Thayer) 605.
Wismut, quantitative Trennung vom Blei (Steen) 906. — Trennung von Kobalt (Jannasch u. Kammerer) 254; (Jannasch u. Rose) 546; von Nickel (Jannasch und Rose) 546; von Quecksilber (Jannasch u. v. Cloedt) 64.
— chlorid, Verb. mit NO (Thomas) 349.
— glanz vom Rosario (Melville) 1012.
— oxyjodidgallat, Darstellung (Hoffmann, Traub & Co.) 1061*.
Wollfarbstoffe, echte, Darst. aus Dichlortolidin (Aktiengesellschaft) 807*.
Witherit (Mügge) 244.
Wolfram, photographische Eigenschaften (Nievenglowski) 197.
Wolframate der seltenen Erden (Hitchcock) 14. 284.
Wolle, Beizen mit Chrom (Hummel und Gardner) 263
Wollfett, Abscheidung der Fettkörper (Ekenberg und Monten) 589*. — Chlorgehalt (Holde und Ruhemann) 629. — Unters. (Herbig) 549. 621; (Lifschütz) 948. 1096; (Herbig) 1096.
Wulfenitkrystalle, hemimorphe, von New-Mexico (Ingersoll) 615.
Wundheilung (Zuntz und Frank) 452.
Wurstwaren, Verfälschung (Drossbach) 319.
Wurtzit von der Grube Lüderich (Souheur) 733.
Wut, Schutzimpfungen in Odessa (Diatropow) 1170; in Petersburg (Kraïouchkine) 1170.

Xanthin-basen, Ausscheidung durch die Fäces (Weintraud) 54.
— körper im Harn des Leukämikers (Bondzynski u. Gottlieb) 654.
Xanthon, neues Reduktionsprod. (Gurgenjanz u. v. Kostanecki) 721.
Xylolazokresetol, Reduktion (Schkolnik) 770.
Xylose, Ammoniakderiv. (de Bruyn und van Leent) 1118. — Einw. rauchender Salpeters. (Bader) 963.
Xylotrioxyglutarsäureanhydrid (Bader) 963.
Xylyl-naphtylsulfide (Bourgeois) 830.
— nitromethan (Konowalow) 760.

Yttriumcarbid (Pettersson) 960.
Yttriumhaltige Mineralien (Schmelck) 944.

Zähne, wilder u. zahmer Kaninchen, Zus. (Weiske) 833.
Zelle (Cremer) 56.
Zellen, Veränderungen während des Absterbens (Kotsovsky) 1170.
Zentrifugalkraft, Einfl. auf chem. Systeme (Bredig) 558.
Zeorin (Zopf) 680.
Zeorinin (Zopf) 680.
Zeugdruckfarben aus basischen Teerfarbstoffen, Darst. (Oesinger & Co.) 1143*.
Zimmtsäuredichlorid, Isomeres (Liebermann u. Finkenbeiner) 821.
Zimmtsäuren, isomere (Erlenmeyer) 646.
Zink, Atomgewicht (Richards und Rogers) 888. — elektrolytische Gewinn. (Lindemann) 702*. — Entfernen v. versinkten Gegenständen (Koffler) 702*. — mafsanalytische Best. (Stone) 63; (Barthe; Lescouer und Lemaire) 947. — reines, Darst. (Mylius u. Fromm) 351. 495. — technische Best. (Nissenson und Neumann) 736.
— äthyl, Einw. auf Cyan (Nef) 639.
— chlorid, Dissociation durch W. (Perrot) 1150.
— dichromat (Schulze) 888.
— erze, Behandlung (Hart) 384. — geschwefelte, Verhütten (Biewend) 702*.
— gewinnungsverfahren, elektrolytisches (Lorenz) 1017.
— kupferlegierungen (Charpy) 995.
— oxyd, künstl. Krystalle (Ries) 660.
— phenyldimethylpyrazolonchlorid (Schuyten) 642.
— sulfat, reines, Darst. (Knobloch) 495.

Zinn, spez. Wärme (Bartoli u. Stracciati) 274. — Trennung von Blei (Jannasch u. Rose) 547; v. Blei u Kupfer (Jannasch u. Rose) 547; von Eisen (Jannasch und Schmitt) 415; von Kupfer (Jannasch u. Schmitt) 415; (Jannasch u. Rose) 547.
— chlorür als Entwickler (Liesegang) 1140.
— erze, Aufschliefsen (Deutsche Solvay-Werke) 1061*.
— minen Dakotas (Ulke) 733.
— mineral aus d. Black-Hills (Ulke) 732.
— säure, Modifikationen (Lorenz) 565.
— stein (Kohlmann) 1172.
— tetrabromid, Darst. (Lorenz) 565.
— tetrachlorid, Darst. in grofsen Quantitäten (Lorenz) 889.
— verbindungen, Beizen (Waldstein, Peter u. Spott) 206*.
— waldit von Grönland (Flink) 616.
Zinnober (v. Foullon) 981.
Zirkoniumdioxyd, Einw. v. PCl_5 (Smith u Harris) 590.
Zirkonsulfid (Venable u. Baskerville) 15.
Zucker (Cremer) 56. — d. Agave Americana (Stone u. Lotz) 26. — Ammoniakderivv. (de Bruyn u. van Leent) 1118. — Bildg. aus Reis durch Pilze (Geerligs) 872. 1019. — Einwrkg. d. Alkalien (de Bruyn u. van Ekenstein) 1118. — Färbung (Andrlik u. Pánek) 260. — gewichtsanalytische Best. (Farnsteiner) 618; (Hefelmann) 1091. — kohlenstoffreicher, aus Galaktose (Fischer) 1036. — d. Lymphe (Dastre) 230. — Verbb. mit den Alkoholen und Ketonen (Fischer) 39; mit Amidoguanidin (Wolff) 1119.
Zucker-best. nach Fehling, Einfluſs von Bleiacetat (Borntträger) 740.
— arten (Simon) 213. — Bestimm. durch Kupferkaliumcarbonat (Ost) 950. — Chemie (v. Lippmann) [631]. — Modifikationen (Tanret) 213. 394. — Verh. zu alkal. Kupferlsg. (Kjeldahl) 665.
— kouleurersatz (Polenske) 548.
— lösungen, Klärung behufs Polarisation (Stift u. Petzival) 467.
— probe, Wender's (Lazarus) 949.
— rohrsaftreinigung in Louisiana (Kirchhoff u. Thiele) 1019.
— rübe, Stoffbildg. u. Nährstoffverbrauch (Strohmer, Briem u. Stift) 374.
— rübenblätter, Geldwert (Herzfeld) 1098.
— rübenköpfe, Geldwert (Herzfeld) 1098.
— ruhrkranke, Stoffwechsel (Pautz) 234.
— sirupe, klar bleibende (Herzfeld und Möller) 667.
— verluste, Einfluſs d. Glucose (Geerligs) 191.
Zwischendeckenfüllungen (Rullmann) 372. 540.

Verzeichnis der Abbildungen.

1. Filtrierapp. für höhere Temperaturen (Postojew) 1.
2. und 3. Der Schlitz des Spektroskops (Crookes) 2.
4. Darst fester Kohlensäure (Hergt) 11.
5. Darst. von Thioessigs. (Tarugi) 60.
6. Elektrolyse thermisch geschmolzener Substanzen (Borchers) 68.
7—9. Laboratoriumsapparate (Peter und Rost) 74.
10. Flüchtigkeit des Chromsäureanhydrids (Arctowski) 152.
11. Kohlenuntersuchung (Grittner) 259.
12. Revolverpipette (Stutzer) 273.
13. Regulierhahn (Hausdorff) 273.
14. Rotierapp. zur Best. der citratlöslichen Phosphors. (Omeis) 273.
15. Extraktionsapp. (Přibram) 330.
16 und 17. Brenner für Natriumlicht (Přibram) 330. 331.
18. Auswaschen mit h. W. (Jewett) 331.
19 und 20. Trockenschrank (Ulsch) 332.
21. Siedeverzug (Wolpert) 332.
22 bis 30. Neuerungen an Glashähnen (Wolpert) 333 und 334.
31. Aufsatz für fraktionierte Destillation (Berlemont) 336.
32—34. Best. des Molekulargewichts nach der Siedepunktsmethode (Hite) 342.
35. Desgl. (Orndorff und Cameron) 342.
36. Ureometer (Mercier) 410.
37. App. zum Abmessen kleiner Quecksilbermengen (Liechti) 411.
38. Druckluftpumpe für Fufsbetrieb (Leiss) 425.
39. Extraktionsapp. (Philips) 425.
40. Überführung von Gasen in Vakuumröhren für spektroskopische Unters. (Young und Darling) 474.
41. Chemische Leuchtwirkungen der Kathodenstrahlen (Wiedemann) 474.
42. Verss. mit Überschwefels. (Elbs) 476.
43. Wage zur Best. des spez. Gew. im Safte von Mutterrüben (Komers) 510.
44. Best. der Dichte v. Gasen (Moissan u. Gautier) 523.
45—47. Metalltrennungen in einem mit Br beladenen CO_2-Strom (Jannasch und Rose) 546 und 547.
48—50. Tropfen- u. Quecksilberluftpumpen (Neesen) 553.
51 und 52. Schüttelapp. (Ulsch) 555.
53. Extraktionsapp. (van Rijn) 555.
54. Kühler und Rückflufskühler (van Rijn) 555.
55 und 56. Rektifikationsapp. zur Best. des Alkohols im Bier (Ulsch) 576.
57. App. zur Best. der CO_2 (Gooch und Phelps) 577.
58—60. Zur Kenntnis d. Flamme (Teclu) 633 und 634.
61. Laktobutyrometer (Longi) 663.
62 und 63. Löslichkeit v. Mischkrystallen (Stortenbeker) 707.
64. Extraktionsapp. (de Koninck) 745.
65. Ventilpipette (Beck) 745.
66—69. Pipette für Handels- u. Fabrikslaboratorien (Boot) 843.
70. Azotometer (Cavallero) 907.
71. App. zum Filtrieren bakterienhaltiger Fll. (Pawlowski und Gladin) 937.
72—76. Thermometer mit weitgehender Skala (Raikow) 954.
77—82. Extraktionsapp. (Stein) 955.
83. Versuche mit Acetylengas (Leuboldt's Nachf.) 956.
84 und 85. Chatelier-Pyrometer (Heräus) 1025 und 1026.
86. Vorlesungsapp. (Hodgkinson) 1025.
87. Korkbohrschärfer (Peters u. Rost) 1026.
88. Putzgefäfs zum Reinigen von Probiergläsern (Peters und Rost) 1026.
89. Erlenmeyerkolben (Peters und Rost) 1026.
90. Best. der kritischen Temperatur (Altschul) 1030.
91. und 92. Quecksilberluftpumpe (Spies) 1105.
93 und 94. Gasbürette (Bleier) 1107.
95. Maximumausschalter (Ottel) 1108.
96. und 97. Extraktionsapparat (Hagen) 1109.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Druckfehlerberichtigung und Abkürzungen im Text siehe S. xxxi und xxxii.

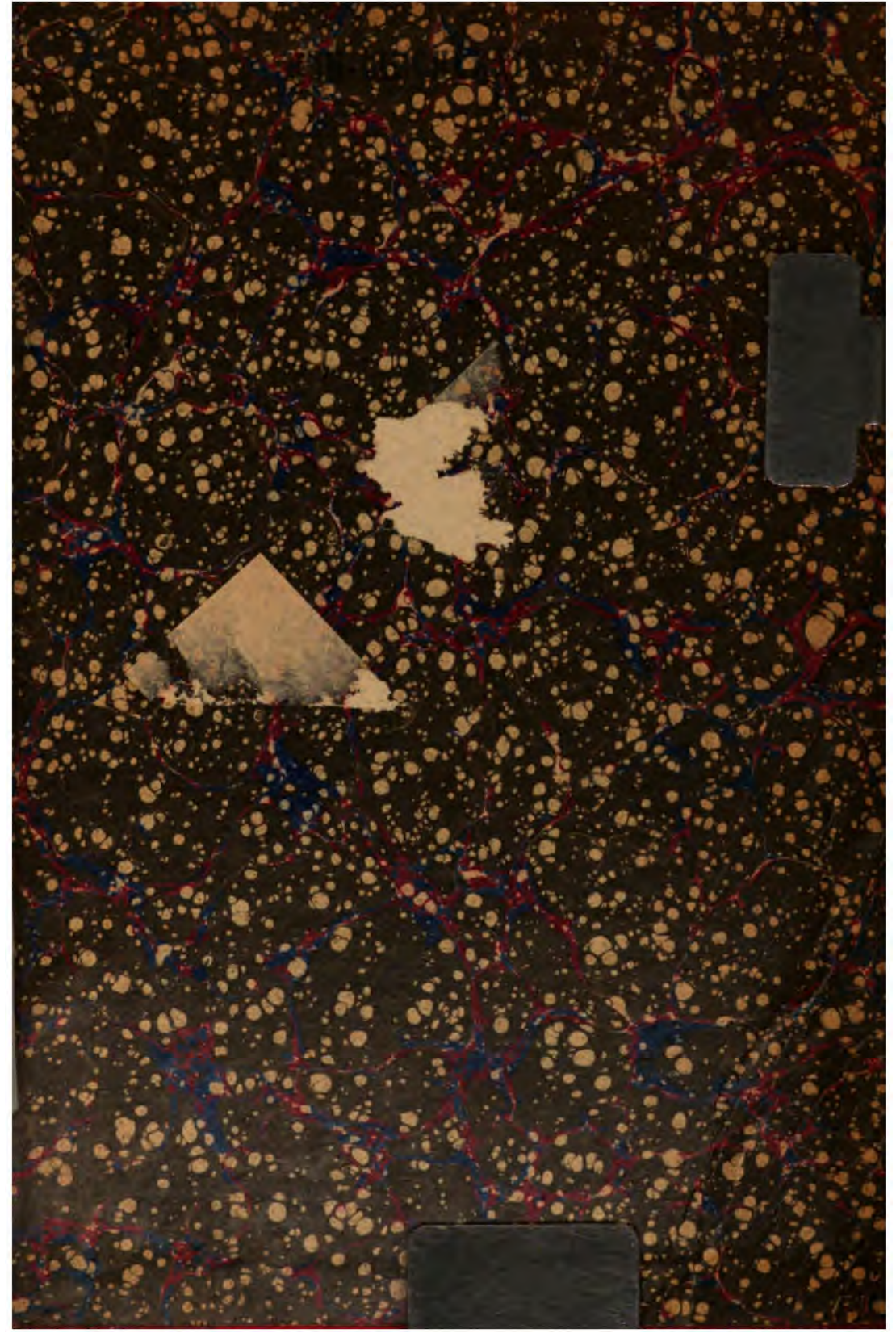
NON-CIRCULATING BOOK

RETURN TO → CHEMISTRY LIBRARY 13167
100 Hildebrand Hall 642-3753

LOAN PERIOD 1	2	3
7 DAYS	2-HR USE	
4	5	6

ALL BOOKS MAY BE RECALLED AFTER [illegible]

Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
FORM NO. DD5, 3m, 12/80 BERKELEY, CA 94720